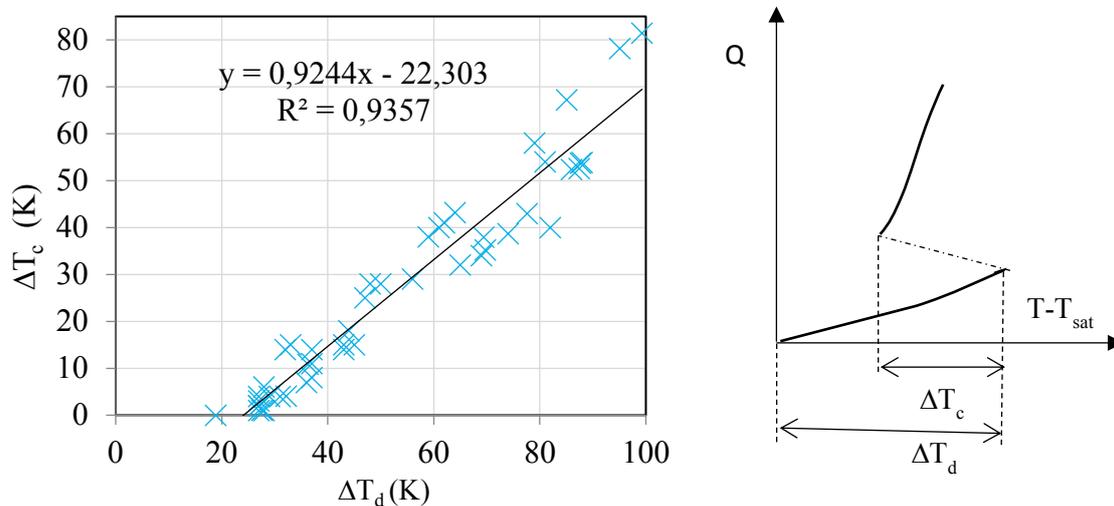


## 4.2. Etude du phénomène de nucléation

Pour les différentes surfaces étudiées dans ce mémoire, le déclenchement de l'ébullition est très variable et a lieu pour des surchauffes comprises entre 20 K et 100 K.

La figure 4.18 représente la chute  $\Delta T_c$  de température en fonction de la surchauffe  $\Delta T_d$  nécessaire au déclenchement de l'ébullition, pour toutes les surfaces présentant un phénomène d'hystérésis et les différents essais effectués. A faible surchauffe ( $< 25$  K), la chute de température est très faible et dans certains cas elle est indécélable, c'est le cas pour les surfaces rugueuses. On constate que la chute de température  $\Delta T_c$  évolue presque linéairement en fonction de la surchauffe  $\Delta T_d$  bien que le flux correspondant au début et à la fin du déclenchement ne sont pas identiques (figure 4.18).

Dans cette section, on décrit les différents types de déclenchement de l'ébullition en fonction des différents types de surfaces étudiées.



**Figure 4.18 :** Variation de la chute de température  $\Delta T_c$  au déclenchement en fonction de la surchauffe d'apparition de l'ébullition  $\Delta T_d$

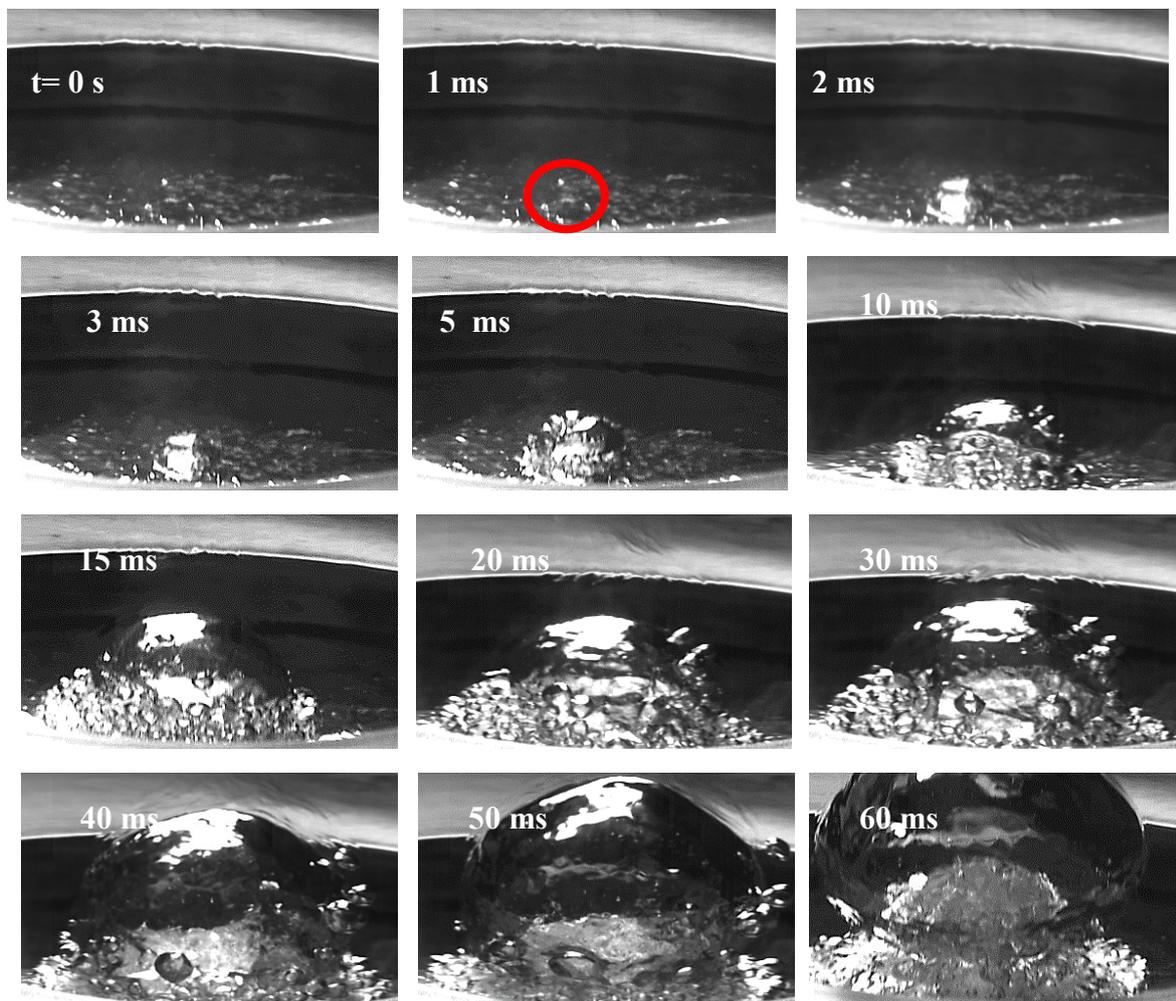
### 4.2.1. Cas des surfaces nano-lisses sans défauts

La caméra rapide permet de suivre la croissance de la première bulle lors du déclenchement de l'ébullition. Ce phénomène est illustré sur la figure 4.19. Sur cette figure, l'origine des temps est choisie à l'apparition visuelle de la bulle à la caméra. Pour ce test, la surchauffe de la paroi avant le détachement est égale à 73,5 K et le flux thermique parvenant à la surface dans la zone d'étude est égal à 3,5 W/cm<sup>2</sup>. Très près de la surface, un changement de contraste, précédant l'apparition de la bulle, a été détecté. Ce changement de contraste est bien plus visible sur les vidéos que sur les photographies du fait du mouvement du liquide autour du noyau. L'intervalle de temps séparant le changement de contraste à l'apparition visuelle nette de la bulle de vapeur est inférieur à 1 ms. Ce changement de contraste peut donc être assimilé à un embryon de vapeur en formation.

A l'instant initial, un noyau de vapeur de forme hémisphérique apparaît sur la paroi au centre de l'échantillon. Le diamètre de la bulle est de 5  $\mu$ m à  $t = 5$  ms. Cette bulle s'accroît très rapidement pour former une grosse masse de vapeur de forme hémisphérique. A  $t = 20$  ms, la

## 4.2. Etude du phénomène de nucléation

bulle de vapeur recouvre entièrement la partie centrale de l'échantillon, mais elle ne s'étend pas sur l'ailette (son diamètre maximal est de 25 mm). La croissance est très rapide et la bulle formée est de très gros diamètre car le liquide recouvrant la surface est fortement surchauffé donc très instable et a accumulé une grande quantité de chaleur nécessaire pour la formation d'une grosse bulle. A  $t = 60$  ms, la bulle se détache de la paroi. En s'élevant, elle prend la forme d'une ellipsoïde de révolution allongée (grand diamètre égal à 30 mm) le long de la paroi. Selon les essais de répétabilité, la durée de croissance de cette masse de vapeur varie entre 45 et 65 ms. La croissance de la grosse bulle s'accompagne d'une légère augmentation de pression dans l'enceinte qui ensuite diminue et se stabilise rapidement à la pression initiale. Après le détachement de cette grosse bulle, un régime permanent est rapidement atteint et la surface de l'échantillon ( $\varnothing = 25,4$  mm) se couvre entièrement d'une multitude de petites bulles car l'étalement de la grosse bulle sur la surface a activé de nombreux nano-sites de nucléation. Comme la densité de bulle est alors élevée, les échanges thermiques sont efficaces et la surchauffe de la paroi reste faible. Une chute importante de la température de la paroi ( $\approx 40$  K) accompagne l'apparition de la formation de la grosse bulle car sa croissance nécessite une énergie élevée (chaleur latente).



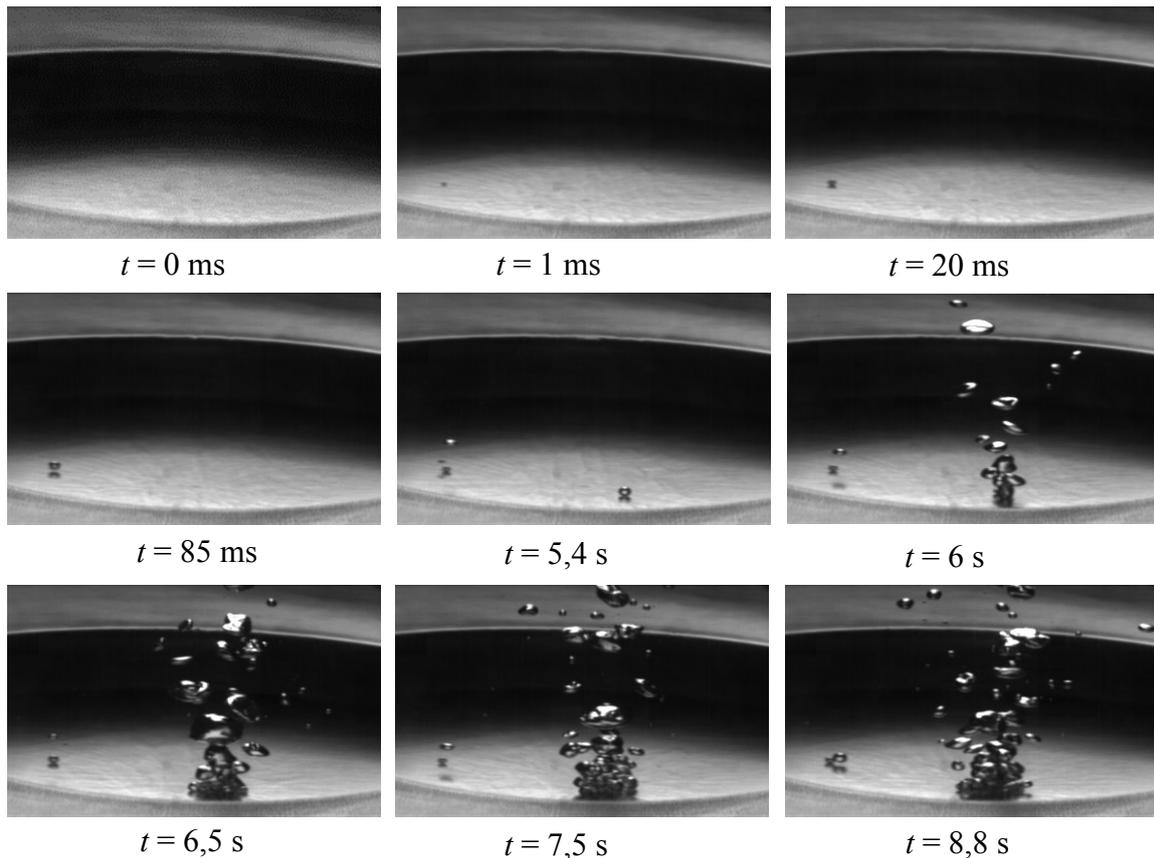
**Figure 4.19 :** Déclenchement de l'ébullition pour l'échantillon  $S_{N2+}$   
(Test n°1,  $T_P - T_{sat} = 73,5$  K,  $q = 3,5$  W/cm<sup>2</sup>)

Le même comportement a été observé pour les surfaces  $S_{N1+}$  et  $S_{N1}$ . L'échantillon  $S_{N1+}$  correspond à l'échantillon ultra-lisse  $S_{N1}$  en AU4G, mais qui a été recouvert par la suite par une couche d'aluminium pur. Le déclenchement apparaît, là encore, pour de fortes surchauffes ( $65^{\circ}\text{C} < \Delta T < 85^{\circ}\text{C}$ ) sous la forme d'une grosse bulle recouvrant rapidement la surface (entre 5 ms et 30 ms selon les essais).

### 4.2.2. Cas de la surface rugueuse $S_{R1}$

Les photographies de la figure 4.20 décrivent les phénomènes lors du déclenchement de l'ébullition. L'origine des temps correspond à l'observation de la première bulle. A  $t = 0$  s, une première bulle apparaît (partie gauche de la photographie) pour une densité de flux thermique corrigée faible ( $q = 0,85 \text{ W/cm}^2$ ) et une surchauffe de la paroi peu élevée. Au détachement ( $t = 85$  ms), son diamètre est petit ( $\approx 0,8$  mm). Sa vitesse de croissance est beaucoup plus lente en comparaison avec la vitesse de croissance de la première bulle sur une surface lisse (les durées de croissance sont presque identiques, mais le volume de la bulle formée est ici environ 30 000 fois plus faible). A  $t = 5,4$  s un second site est activé (partie centrale de la photo). Le détachement de la première bulle, au-dessus de ce second site, s'accompagne d'une légère extension de la zone de nucléation. Dès que la bulle quitte la surface, la surface de nucléation augmente autour de ce deuxième site de nucléation, conduisant à des phénomènes de coalescence et donc à la formation de bulles de vapeur de diamètre plus grand. Ce phénomène peut être dû à une convergence locale du flux de chaleur vers cette zone, du fait que les échanges thermiques sont plus élevés sous la bulle. Dans le cas de la première bulle (site activé à  $t = 1$  ms, sur la partie gauche des photographies), l'activation de bulles dans son voisinage immédiat ne se fait pas, probablement parce la surface qui l'entoure n'est pas assez rugueuse, ou alors parce qu'elle se situe à l'extrémité de la surface c'est-à-dire près de l'ailette. Rapidement, un équilibre est atteint, l'ébullition est alors stable et la surchauffe de la paroi n'évolue plus. Par rapport à la surface nano-lisse, le phénomène de déclenchement de l'ébullition est localisé, bien moins rapide, progressif et apparaît sous la forme de petites bulles.

## 4.2. Etude du phénomène de nucléation

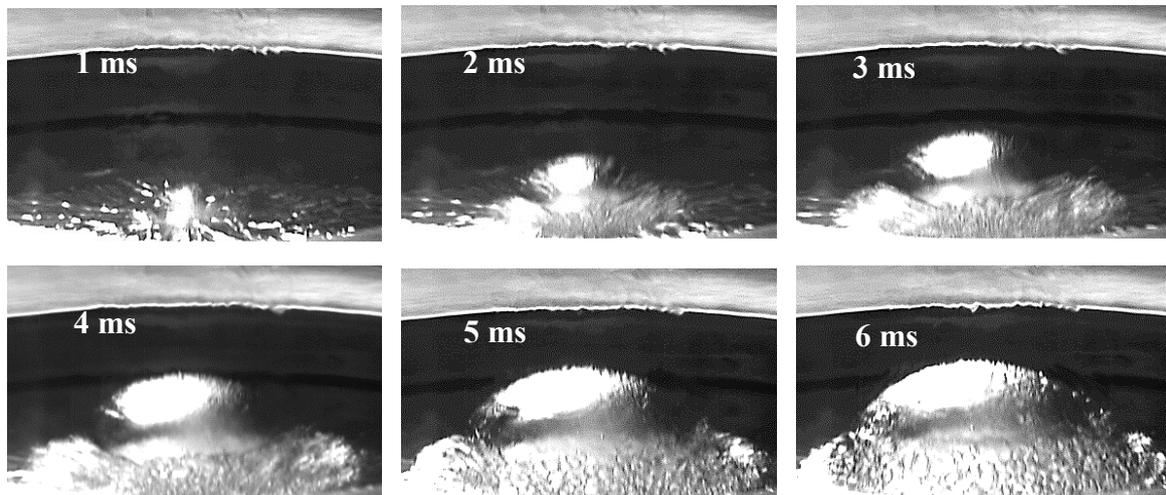


**Figure 4.20 :** Apparition de la nucléation de l'acétone sur une surface « rugueuse » (échantillon  $S_{R1}$ )

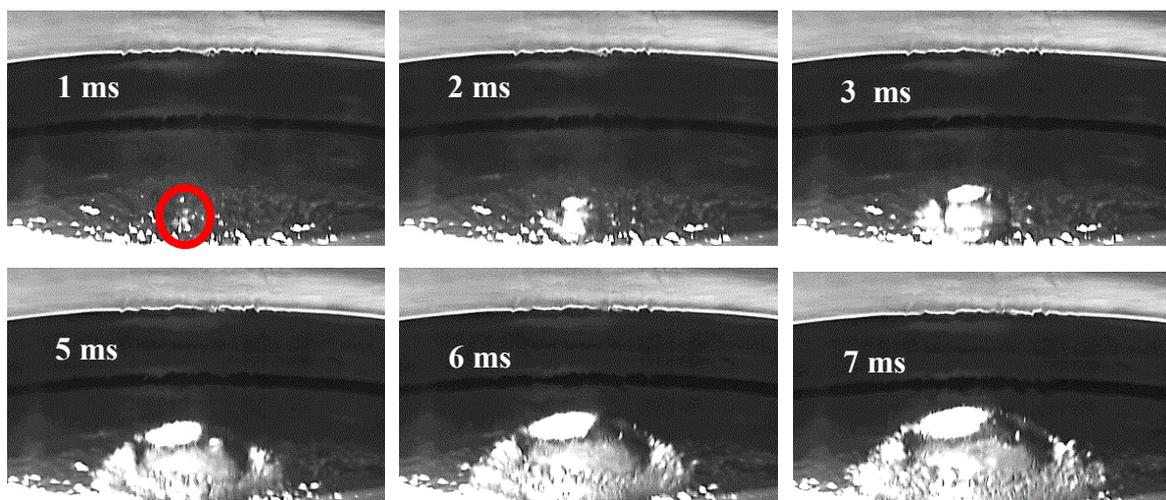
### 4.2.3. Cas des surfaces lisses avec défauts

Le déclenchement de l'ébullition est illustré sur la figure 4.21 pour la surface  $S_{Ld1+}$ . Comme pour les surfaces lisses, l'apparition de l'ébullition est explosive. Une masse de vapeur apparaît au centre de l'échantillon et elle s'étend rapidement sur toute la surface (sauf l'ailette). La durée de croissance est très brève, inférieure à 10 ms. Sur chaque échantillon présentant ce phénomène, une très bonne répétabilité a été obtenue (figure 4.21 a et b). Juste avant l'apparition nette de la bulle à  $t = 2$  ms, une légère variation de contraste a été détectée dans le liquide, très près de la surface dans une zone de faible étendue (figure 4.21 b cercle rouge,  $t = 1$  ms).

a) Test 2



(b) Test 3



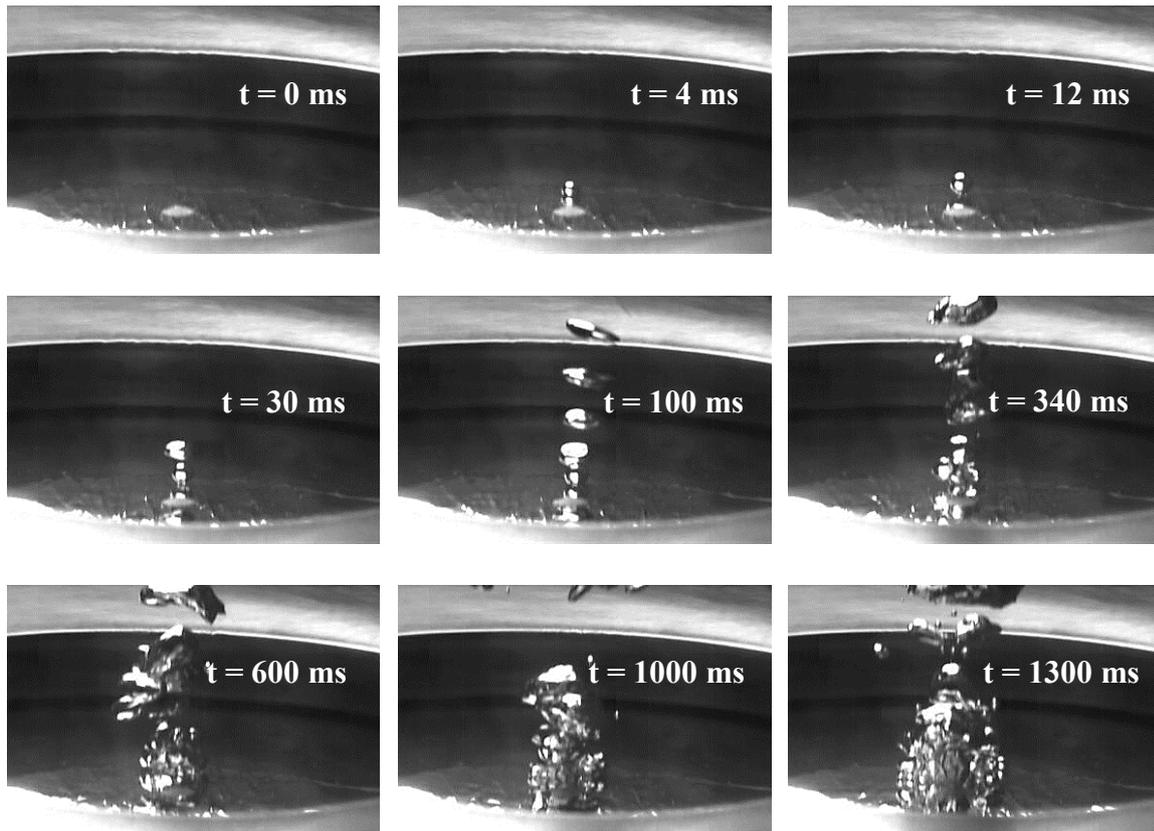
**Figure 4.21** : Déclenchement de l'ébullition pour la surface lisse avec défauts  $S_{Ld1+}$

(a) Test 2:  $T_p - T_{sat} = 70,6 \text{ K}$  ;  $q = 3,3 \text{ W/cm}^2$

(b) Test 3:  $T_p - T_{sat} = 61,3 \text{ K}$  ;  $q = 3,6 \text{ W/cm}^2$

Le second type de comportement observé correspond à celui de la surface  $S_{Ld2}$ , il se distingue nettement du précédent. Un mécanisme de nucléation sur un site, similaire à celui des surfaces rugueuses de type  $S_{R1}$ , est observé (figure 4.22). L'ébullition apparaît pour une surchauffe relativement faible (29 K), un peu supérieure à celle d'une surface rugueuse et pour un flux de chaleur compris entre 1,9 à 2,5  $\text{W/cm}^2$ .

## 4.2. Etude du phénomène de nucléation

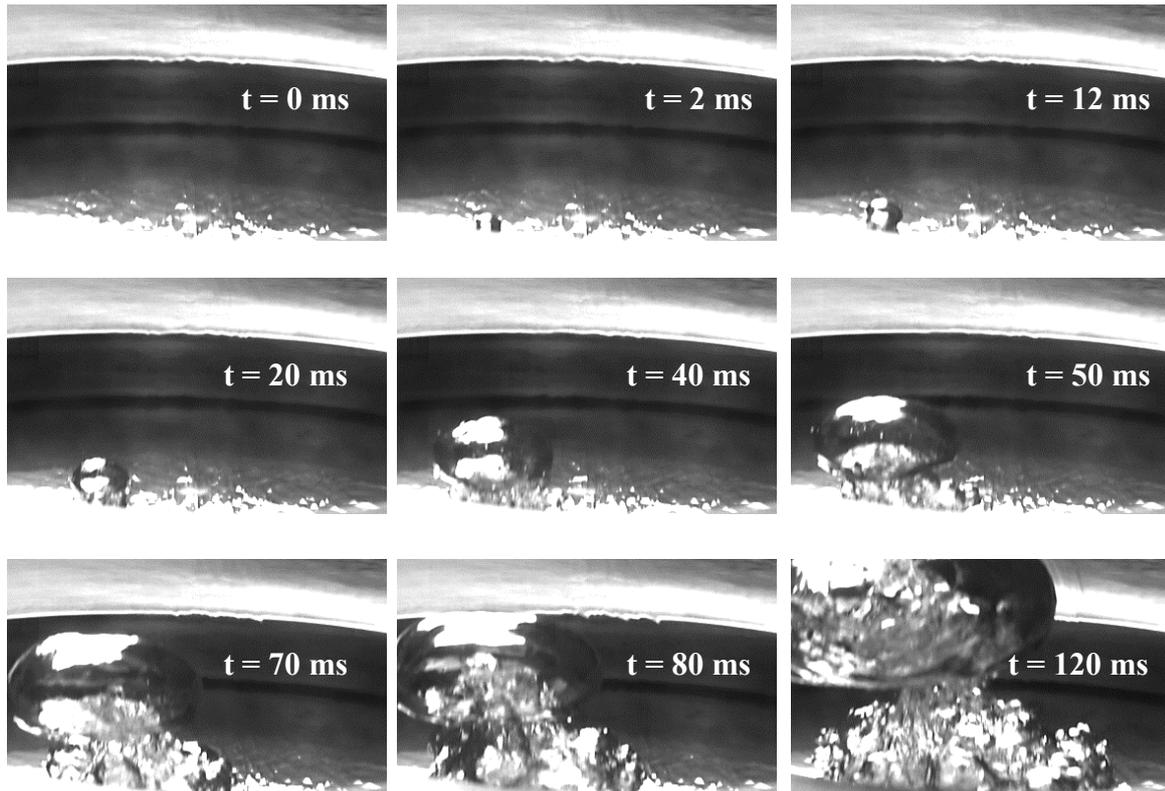


**Figure 4.22 :** Evolution temporelle de la zone de déclenchement de l'ébullition sur la surface lisse avec défauts  $S_{Ld2}$

Lors du déclenchement, une petite bulle se forme et se détache. Le diamètre de bulle est petit (de l'ordre de 0,8 mm au détachement), son temps de croissance est de 12 ms. Les bulles suivantes sont un peu plus grosses et elles se suivent de très près. Des phénomènes de coalescences verticales peuvent donc avoir lieu entre deux bulles successives. Assez rapidement, la zone d'ébullition s'étend pour former une colonne de vapeur (à  $t = 1000$  ms) formée de bulles très proches les unes des autres. Ceci s'explique par un accroissement du flux de chaleur vers cette zone liée, d'une part à des pertes thermiques bien moindres vers l'ailette et d'autre part à une convergence des lignes de flux de chaleur sous la zone d'ébullition où les échanges thermiques sont plus intenses.

Le troisième type de comportement est illustré sur la figure 4.23 avec l'échantillon  $S_{Ld3}$ . Ce cas est intermédiaire entre les deux précédents. Tout comme l'échantillon  $S_{Ld1+}$ , la nucléation est presque explosive (extension sur la paroi ultra rapide), mais elle apparaît pour une surchauffe de paroi plus faible égale de 40 K (au lieu de 60 K pour  $S_{Ld1+}$ ). Comme la surchauffe de la paroi est plus faible, la durée de croissance de la première bulle est plus lente (40 ms) et la bulle formée est moins imposante, elle ne couvre pas totalement la surface à son détachement. Cependant, lorsqu'elle quitte la surface, l'ébullition à la paroi se poursuit formant un pied continu de vapeur à la base de la bulle qui continue donc à s'accroître. Ainsi, entre les instants 40 ms (instant du détachement de la bulle) et 120 ms, le volume de la bulle a été multiplié environ par un facteur 20.

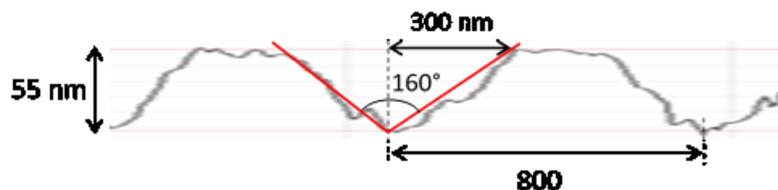
Ce type de déclenchement a aussi été observé dans la littérature (Stutz et Moreira 2013) pour une surchauffe comprise entre 40 et 60 K mais pour le couple pentane/cuivre.



*Figure 4.23 : Evolution temporelle de la zone de déclenchement de l'ébullition sur la surface lisse avec défauts  $S_{Ld3}$*

#### 4.2.4. Cas des échantillons gravés par un réseau

Dans le cas d'une surface lisse sans défauts, nano structuré par un réseau 1D, la nucléation apparait pour une surchauffe de la paroi comprise entre 84 K et 100 K. Cette surchauffe élevée, similaire, voire supérieure à celle d'une surface lisse non gravée peut s'expliquer par la géométrie de la gravure (figure 4.24), le rapport d'aspect largeur/hauteur du canal assez élevé (de l'ordre de 14), l'angle de la cavité (de l'ordre de  $160^\circ$ ). Comme le liquide utilisé est très mouillant (angle de contact inférieur à  $18^\circ$ ), les rainures ne peuvent pas piéger un noyau de vapeur préexistant. Elles sont probablement entièrement noyées par du liquide en début d'essai.



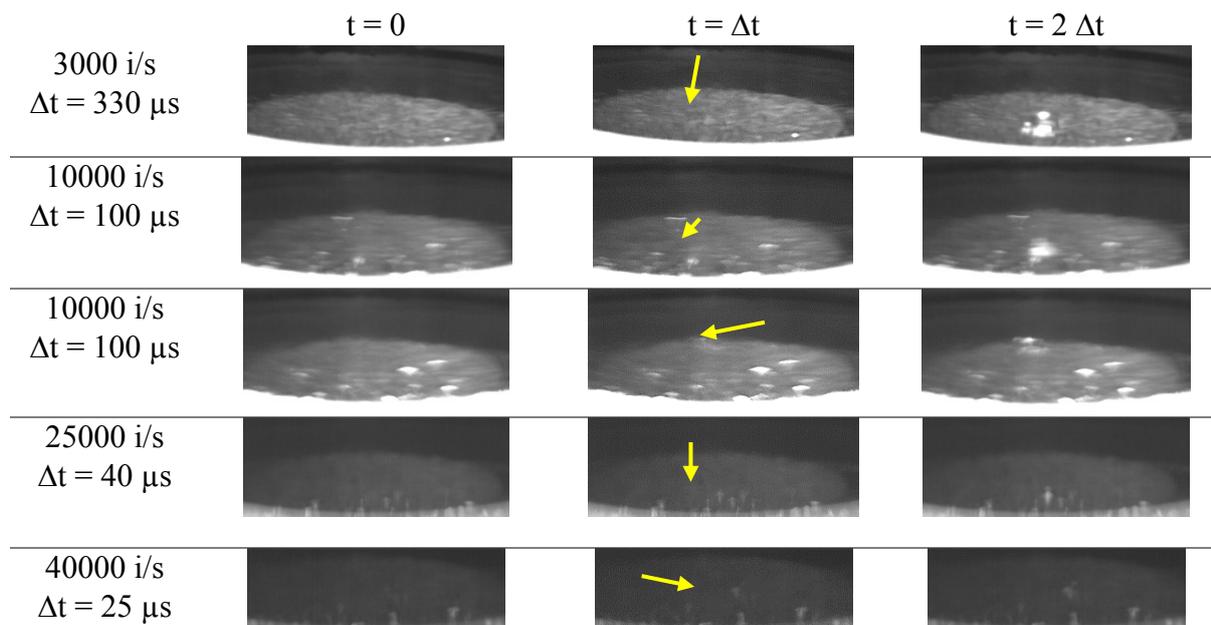
*Figure 4.24 : Géométrie du réseau*

La surchauffe nécessaire pour déclencher la nucléation est très proche de celle obtenue par différents auteurs (Blander et Katz, 1975 ; Avedissian, 1985) dans le cas de la nucléation homogène de l'acétone sous la pression de 1 bar (118 à 125 °C). Selon Blander et Katz, à partir de mesures expérimentales effectuées sur de nombreux fluides, l'ébullition homogène apparait

## 4.2. Etude du phénomène de nucléation

à une température voisine de  $0,89 T_c$  ( $T_c$  est la température critique du fluide). Pour l'acétone ( $T_c = 508$  K) cela correspond à une température de  $179$  °C, donc à une surchauffe de paroi égale à  $123$  °C ( $T_{sat} = 56$  °C à  $p = 1$  bar). Cette surchauffe constitue donc une limite pour l'acétone sous la pression de 1 bar. En ce qui concerne la nucléation hétérogène, la surchauffe nécessaire à la nucléation peut être calculée à l'aide de la relation de Griffith et Wallis (1962) valable pour des cavités non réentrantes. Elle est égale à  $100$  K si le diamètre d'ouverture de la cavité est égal à  $200$  nm, et à  $125$  K si ce diamètre est égal à  $170$  nm. Selon la relation de Griffith et les résultats expérimentaux de Blander, une surface ne possédant pas de cavités (non réentrantes) de diamètre supérieur à  $170$  nm, ne peut donner lieu à la nucléation hétérogène. Une question se pose donc : la nucléation que l'on obtient ici est-elle hétérogène ou homogène ? La taille extrêmement petite du noyau de vapeur à sa formation (nanométrique), sa croissance extrêmement rapide (explosive à cette surchauffe), sa localisation nécessairement à la surface (zone la plus chaude), ne nous a pas permis de répondre expérimentalement à cette question.

La figure 4.25 présente les premiers instants de l'apparition visuelle de la première bulle au déclenchement de l'ébullition. Le phénomène possède une grande répétabilité sur les cinq tests réalisés. Pour ces essais, la vitesse d'acquisition de la caméra a été réglée suivant les essais entre  $3000$  et  $40000$  images par seconde. La position de la bulle à son apparition est indiquée par la flèche (figure 4.25). La résolution du système caméra/objectif est de quelques micromètres.

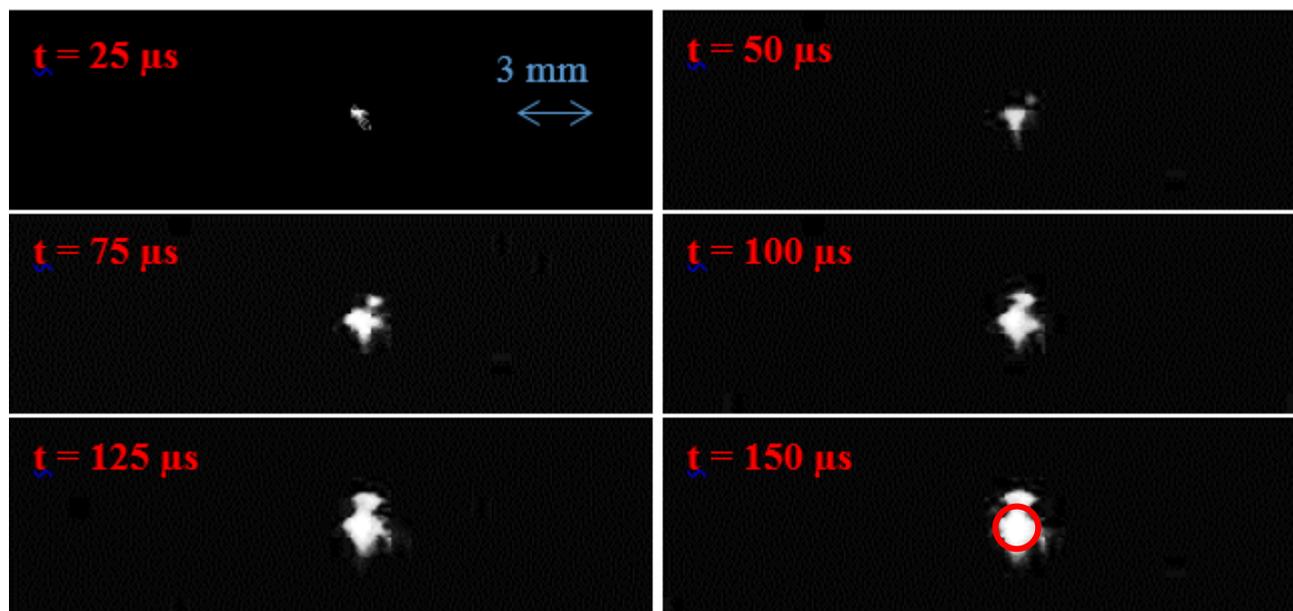


**Figure 4.25** : Nucléation de l'acétone (surface  $S_{NRI}$ )

La formation du noyau de vapeur est invisible à  $t = \Delta t$  sur les photographies figées ( $\Delta t$  étant la durée séparant deux images successives). Mais elle est perceptible sur l'écran du PC car elle se manifeste par une fluctuation locale de contraste due à une légère variation locale d'indice de réfraction. Afin de détecter la bulle en formation à  $t = \Delta t$ , un traitement d'image est réalisé sur Matlab à l'aide d'une fonction qui permet de soustraire deux images afin de mettre en évidence la différence entre les deux images. Ainsi l'image «  $t = 0$  » est soustrait des images «  $t = \Delta t$  » et «  $t = 2 \Delta t$  ». Les résultats correspondant à la vitesse d'acquisition la plus élevée

## CHAPITRE 4 : ANALYSE EXPERIMENTALE DE L'EBULLITION NUCLEEE SUR DES SURFACES LISSES, RUGUEUSES ET NANO-STRUCTUREES

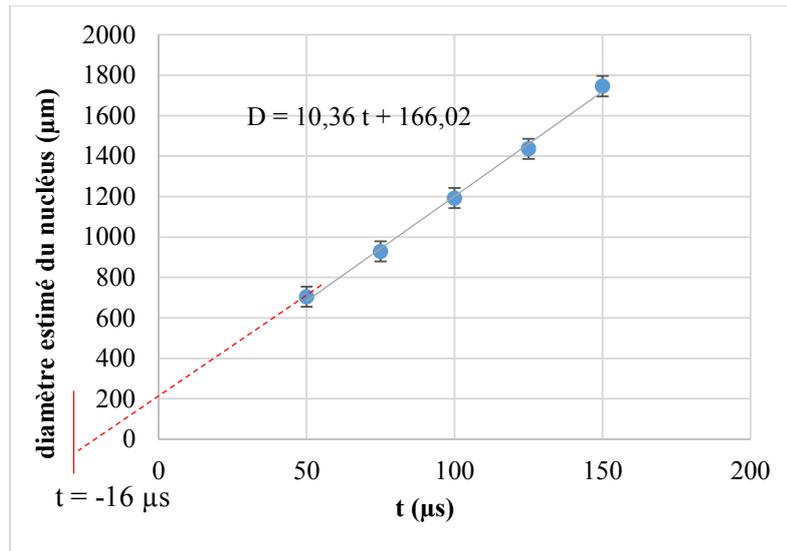
(40000 images par seconde) sont présentées sur la figure 4.26. La luminosité et le contraste des images ont été ajustées afin d'accroître la visibilité. Le halo lumineux trahit la présence de la bulle, la taille du halo s'accroît avec le temps.



*Figure 4.26 : Nucléation de l'acétone (surface  $S_{NRI}$ )*

Le halo n'est pas sphérique : cela est dû à la taille de la bulle (pas très grande devant celle du pixel) à la profondeur de champ du système de vision (plus grande que la taille de la bulle), aux reflets de la lumière sur l'interface et aux variations d'indices autour de la bulle liées aux mouvements convectifs intenses à cette surchauffe. L'incertitude sur le diamètre de la bulle est donc très grande, difficile à évaluer. Une tentative pour déterminer la taille de la bulle a cependant été réalisée. Cela consiste à approcher au mieux la forme du halo à celui d'une forme sphérique (voir cercle rouge sur la figure 4.26  $\Delta T = 150 \mu s$ ). Malgré l'incertitude élevée, la courbe donnant le diamètre en fonction du temps apparaît linéaire. Le coefficient directeur de la droite de régression permet d'estimer la vitesse de croissance de la bulle aux tous premiers instants. A cette surchauffe, elle est égale à 10 m/s. Cette vitesse est largement inférieure à la vitesse du son dans les gaz ( $\approx 300$  m/s) et les liquides ( $\approx 1500$  m/s). Cela permet de supposer que la surpression générée par la croissance de la bulle et détectée au déclenchement par le capteur de pression est uniforme à chaque instant dans le fluide. L'extrapolation de la droite permet aussi d'estimer l'origine du déclenchement, sur la figure 4.27 elle se situe autour de  $t = -16 \mu s$ .

### 4.3. Conclusion



*Figure 4.27 : Estimation du diamètre du nucléus en fonction du temps en début de croissance (surface  $S_{NRI}$ )*

### 4.3. Conclusion

Une étude expérimentale de l'ébullition nucléée a été réalisée à la pression de 1 bar avec de l'acétone à saturation sur des surfaces planes polies en aluminium. Trois types de surfaces planes en aluminium ont été testés : les surfaces ultra lisses ( $RMS < 60$  nm) sans défauts, les surfaces lisses ( $60 < RMS < 400$  nm) avec défauts et les surfaces rugueuses ( $RMS > 400$  nm). Les courbes d'ébullition et les modes d'ébullition diffèrent pour les 3 types de surface.

Les surfaces ultra-lisses sans défauts nécessitent une surchauffe de paroi très élevée pour amorcer l'ébullition (70 à 90 K). Cela est à l'origine de l'apparition d'un phénomène d'hystérésis très prononcé. L'apparition de l'ébullition est explosive, une grosse masse de vapeur se forme et envahit très rapidement la surface. Cette masse de vapeur active un grand nombre de sites. Après détachement, la masse de vapeur laisse place à une multitude de petites bulles qui parsèment de façon homogène la surface. A la transition « convection naturelle – ébullition » le refroidissement de la surface est important (50 à 60 K), et les échanges s'améliorent nettement. A flux décroissant les petites bulles persistent jusqu'à des surchauffes faibles, la densité de bulles demeure élevée et les bulles sont isolées (pas de coalescence). A ces surchauffes basses, l'épaisseur de la couche de liquide surchauffé située au-dessus de la surface est nécessairement très faible, mais cette couche couvre sans doute les plus petites bulles formées par les plus petits sites, ce qui permet de les faire croître et donc de poursuivre l'ébullition.

Dans le cas de surface rugueuse, la surchauffe de l'apparition est plus faible (15 à 30 K). L'ébullition n'est pas explosive. Comme la transition n'est pas brutale, la surchauffe de la paroi ne diminue pas lors de l'apparition de l'ébullition, mais les échanges thermiques s'accroissent (la pente de la courbe est plus grande). Aucun phénomène d'hystérésis n'apparaît donc. Au déclenchement, quelques bulles se forment, le plus souvent une seule. Le diamètre de détachement de cette bulle reste faible ( $\approx 0,7$  à 1 mm) et il est similaire à celui des autres bulles successives apparaissant sur le même site. La première bulle ne s'étend donc pas sur la surface donc elle n'active pas, par contamination, les multiples autres sites présents sur la surface. Bien

## CHAPITRE 4 : ANALYSE EXPERIMENTALE DE L'EBULLITION NUCLEEE SUR DES SURFACES LISSES, RUGUEUSES ET NANO-STRUCTUREES

au contraire, sous son influence, les lignes de flux thermiques convergent sous ce site. Ceci a deux effets : une intensification de l'ébullition à proximité immédiat du site activé sur une surface de petit diamètre, et en contrepartie une densité de flux plus faible autour de cette surface. D'où la formation, à faible flux, de petits îlots d'ébullition bien isolés les uns des autres et apparaissant autour de sites favorables, lorsque le flux de chaleur augmente. A bas flux, l'ébullition s'effectue sous la forme de bulles isolées. A haut flux, donc pour une surchauffe de paroi plus grande, la densité de bulles augmente et les bulles coalescent nécessairement.

Le comportement de la surface lisse avec des défauts est intermédiaire entre ces deux types de surface. Trois types de déclenchement ont été observés. On obtient soit une nucléation explosive avec la formation d'une grosse bulle initiale couvrant toute la surface et caractérisée par une surchauffe de paroi élevée mais pas aussi haute qu'avec une surface ultra-lisse, soit une nucléation similaire à celle d'une surface rugueuse avec la formation initiale de petites bulles, soit une nucléation intermédiaire avec une grosse bulle initiale couvrant une partie de la surface. L'examen des histogrammes de la répartition des « pics » et des « creux » présents sur la surface, semble montrer que ce n'est pas l'état global de la surface (traduit par les nombreux paramètres globaux comme le RMS) qui gouvernent le mode d'ébullition, mais surtout la présence, çà et là, de quelques défauts particuliers, favorables aux déclenchement de l'ébullition à certaines surchauffes. La connaissance de la géométrie exacte de ces défauts est donc cruciale pour une analyse fine des phénomènes. Cependant, cette géométrie n'a pu être déterminée avec nos moyens de mesure. Dans cette thèse, ces particularités, ont été appelées « défauts » car elles ne nous ont pas permis d'obtenir les surfaces homogènes initialement désirées pour faire une étude systématique en fonction d'un état de surface contrôlé. Mais concernant le phénomène de l'ébullition, ces particularités géométriques ne sont en aucun cas des défauts, car ils permettent de contrôler les échanges thermiques. De cette étude, il ressort qu'une surface possédant des rugosités de taille non nanométriques permet d'éviter des surchauffes importantes au déclenchement. En contrepartie, des surfaces ultra-lisses permettent, elles, d'obtenir à faible flux la persistance de très petites bulles et donc des échanges thermiques efficaces. L'état de surface doit donc être conçu en fonction du point d'utilisation nominale de l'échangeur. De façon générale, une surface efficace devra pouvoir générer une multitude de petites bulles afin d'assurer des échanges thermiques efficaces aussi bien à bas niveau de flux et à haut niveau de flux, à condition qu'elles soient suffisamment éloignées les unes des autres afin d'éviter les phénomènes de coalescence. Mais quelques sites de plus grand diamètre, devront être aussi être présents sur la surface afin d'éviter l'inconvénient de surchauffe trop importantes au déclenchement.

Un autre degré de liberté, pour obtenir les caractéristiques favorables de la surface et de jouer sur la mouillabilité du liquide sur la surface. Cependant, notre choix d'utiliser de l'aluminium comme surface solide (matériel utilisé par notre partenaire industriel) et de l'acétone afin d'éviter les délicats problèmes d'air dissout, ne nous a pas permis de mener à bien cette étude. L'acétone mouille de façon quasi-parfaite toutes les surfaces avec les revêtements que nous avons testés.

# CHAPITRE 5 : ETUDES DES PHENOMENES DE CHANGEMENT DE PHASE LIQUIDE-VAPEUR PAR DETECTION PLASMONIQUE

Dans l'espoir de détecter les premiers instants de la formation du premier noyau de vapeur lors du déclenchement de l'ébullition, nous avons testé une technique basée sur la formation des plasmons de surface. Cette technique largement utilisée à l'heure actuelle, dans les applications (microscopie, codage, guidage) à l'échelle nanométrique, n'a pas encore été utilisée pour l'étude de la nucléation. Pour mener à bien ce travail, nous avons bénéficié de l'expérience du laboratoire Hubert Curien dans ce domaine.

Du fait de la vitesse extrêmement rapide de la croissance des bulles, cette méthode n'a pas pu donner les résultats espérés. Cependant cette expérience n'a pas été négative. Bien au contraire, elle ouvre de nombreuses perspectives de recherche.

Tout d'abord, nous avons pu constater les qualités remarquables de cette technique. Elle permet de mesurer, de façon non intrusive et très sensible, les températures très localisées (échelle nanométrique !) sur une paroi métallique. Elle est capable de détecter la présence d'éléments de taille nanométrique. Aussi, nous l'avons testée sur des phénomènes plus lents que l'ébullition : la condensation et l'évaporation. Il est à noter que ce travail, réalisé à la fin de cette thèse, reste exploratoire et nécessitera des développements ultérieurs pour mieux en apprécier la portée.

## 5.1. Introduction sur les plasmons de surface

Les plasmons de surfaces correspondent à une oscillation collective des électrons libres à la surface d'un métal en contact avec un milieu diélectrique sous l'effet d'une excitation électromagnétique de haute fréquence,  $10^{14}$  Hz, ce qui correspond à la lumière visible. Il se développe le long de la surface, dans le métal et dans le diélectrique une onde évanescente qui se propage le long de la surface. L'excitation est localisée près de la surface d'un métal. L'amplitude de l'onde évanescente décroît très rapidement (de façon exponentielle) à partir de la surface. L'épaisseur de peau (épaisseur pour laquelle les amplitudes des champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{B}$  sont atténuées à environ 2/3 de leur valeur à la surface) est de l'ordre de 50 nm pour un métal et de 200 nm pour un fluide.

Les plasmons de surface sont des modes de vibration polarisés transverses magnétiques (TM), c'est-à-dire que le champ magnétique évanescent associé à ces plasmons est normal au plan d'incidence. Pour pouvoir exciter les modes plasmons, la direction du champ électrique de l'onde lumineuse incidente excitatrice doit être perpendiculaire à la ligne du réseau, l'onde incidente doit donc être, elle aussi, transverse magnétique (TM). Sur une surface métallique plane il n'est pas possible d'exciter les modes plasmon de surfaces. Dans ce cas, les plasmons de surface n'absorbent pas les photons incidents. Le rôle d'un réseau est de permettre le couplage des plasmons de surfaces aux photons incidents. Dans le cas d'un plasmon de surface

## CHAPITRE 5 : ETUDES DES PHENOMENES DE CHANGEMENT DE PHASE LIQUIDE-VAPEUR PAR DETECTION PLASMONIQUE

généralisé à l'aide d'une structure à réseau, la puissance diffractée et réfléchiée selon une direction donnée se trouve atténuée. Le signal recueilli présente alors, pour une certaine gamme de longueurs d'ondes situées dans la lumière visible, un pic d'anti-résonance. Le formalisme mathématique classique décrivant les plasmons de surface repose sur les équations de Maxwell.

Historiquement, les plasmons de surface ont été considérés pour la première fois par Sommerfeld en 1899 puis par Zenneck en 1907 et la première observation des plasmons de surface réalisée par Robert W. Wood (1902) a été faite lors de mesures de réflectivité sur des réseaux métalliques. Depuis, le domaine des plasmons de surface s'est fortement développé. A la fin des années 1970, ils furent employés pour la caractérisation des films minces (Pockrand et Swalen, 1978) et pour la spectroscopie (Fleischmann et al., 1974). La grande sensibilité des plasmons de surface à la structure des interfaces permet notamment leur utilisation comme capteurs chimiques (Nylander et al., 1982 ; Liedberg et al., 1983) et biologiques (Homola, 2003 ; Lakowicz, 2006 ; Masson et al., 2010). Les plasmons de surface sont exploités dans de nombreux autres dispositifs, où ils jouent un rôle intermédiaire afin d'améliorer leurs performances, tels que les cellules photovoltaïques (Ferry et al., 2008 ; Atwater et Polman, 2010). Etant très sensibles au milieu extérieur, les plasmons de surface sont exploités en réflectométrie. La faible longueur d'onde de propagation des plasmons a permis d'entrevoir la réalisation de nano-émetteurs (Lethiec, 2014), de circuits de taille très réduites (P. Berini, 2000). Très récemment, les travaux de Sauvage-Vincent (2013) ont porté sur la transmission plasmonique résonnante appliquée à un composant de sécurité optique.

D'un point de vue fondamental, la plasmonique a permis d'étudier le comportement de la lumière à l'échelle nanométrique. L'intense activité concernant la plasmonique a été rendue possible grâce au développement des techniques de nano-fabrication (Holmgaard et al., 2009) et les techniques de microscopie en champ proche (Bachelot et al., 1995).

Les ondes plasmons sont très confinées à la surface des métaux et dans certaines conditions, ces ondes se couplent avec des ondes évanescentes elles-mêmes très localisées (sur une épaisseur d'une centaine de nanomètre environ) à la surface des diélectriques (liquide ou vapeur) en contact avec le métal. La grande sensibilité de ces ondes permet de détecter des variations très locales d'indices de réfraction induites, par exemple, par l'apparition de bulles de vapeur de taille nanométriques dans un liquide, ou la formation de nano-gouttes lors de la condensation. C'est afin de détecter de tels nano-germes (bulles ou gouttes) que nous avons testé cette technique.

### 5.2. Eléments théoriques sur les plasmons de surface

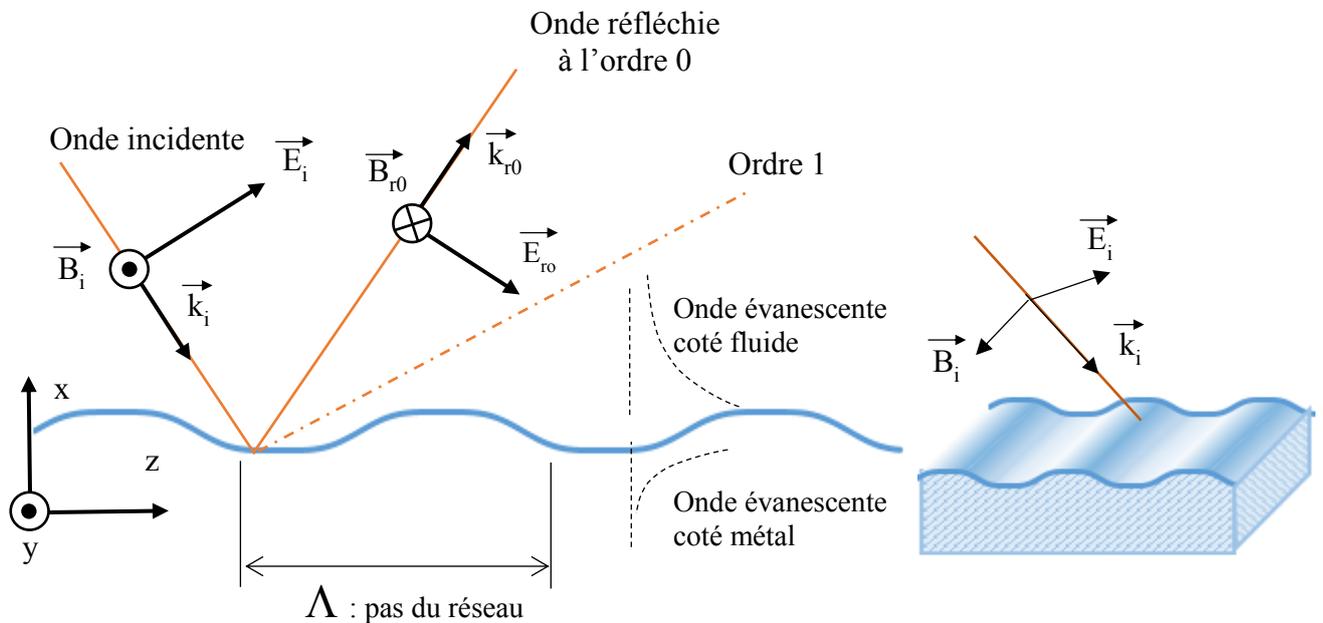
Nous donnons ci-dessous les éléments de base permettant de présenter le principe des plasmons. Afin de ne pas alourdir la présentation, des développements complémentaires seront donnés en annexe.

#### 5.2.1. Configuration permettant d'exciter les plasmons de surface par un réseau

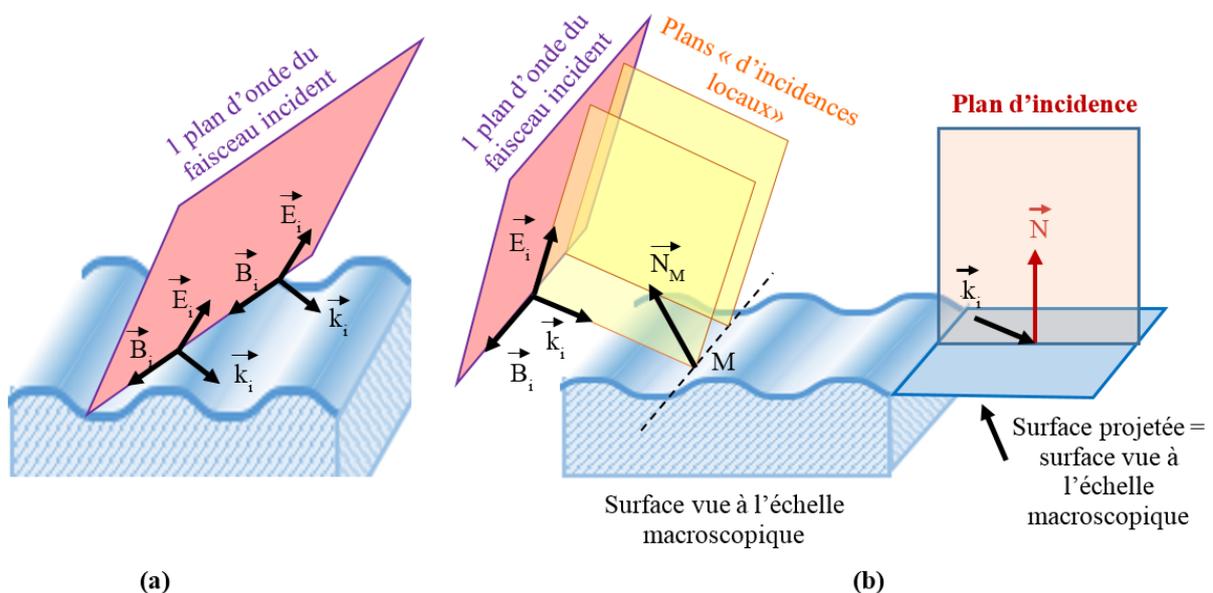
La configuration physique permettant d'exciter par un réseau un plasmon de surface est résumée sur la figure 5.1. L'onde incidente doit être polarisée et être transverse magnétique, c'est-à-dire que le champ magnétique doit être dans un plan parallèle à la surface du réseau. La configuration transverse électrique ne permet pas de coupler les photons de l'onde incidente aux plasmons (voir annexe A2). D'autre part, l'orientation du champ magnétique dans ce plan

## 5.2. Eléments théoriques sur les plasmons de surface

est primordiale dans le cas d'un réseau unidimensionnel. Les plans d'onde de l'onde incidente doivent être parallèles à la ligne d'invariance du réseau afin d'éviter la diffraction conique (figure 5.2). Pour cela, le champ magnétique doit être orienté selon la ligne d'invariance du réseau. Dans cette configuration, le système est monodimensionnel (invariant par translation selon l'axe  $y$ ). Les ordres de diffraction sont alors alignés selon une droite. De plus, tous les « plans d'incidences locaux » sont parallèles au plan d'incidence (figure 5.2 b).



**Figure 5.1 :** Configuration physique de l'excitation d'un plasmon sur un réseau 1D



**Figure 5.2 :** Orientation du faisceau. (a) conduisant à la diffraction conique (b) donnant une diffraction linéaire

### 5.2.2. Modèle de Drude-Lorentz (ou Drude-Sommerfeld)

Etant des oscillations d'électrons libres, les ondes de plasmons de surface ne peuvent être générées qu'à l'interface entre un métal et un diélectrique (air, verre, liquide, etc.). Les plasmons de surface possèdent des propriétés de particules, incluant donc des énergies et moments spécifiques, et sont donc rattachés à la mécanique quantique. Cependant, pour des milieux dont les dimensions sont supérieures à 10 nm, l'approche classique peut être utilisée de manière satisfaisante. Les paramètres macroscopiques (permittivité diélectrique  $\epsilon$ , etc.) permettent alors de décrire complètement l'interaction d'une onde électromagnétique et d'un milieu. Le modèle de Drude-Lorentz ci-dessous décrit la permittivité diélectrique  $\epsilon$  des métaux non magnétiques et permet d'analyser le comportement du métal sous l'effet d'un champ électromagnétique.

Le modèle classique de Drude, malgré sa simplicité, permet de rendre compte d'un certain nombre de propriétés optiques des métaux en considérant que leurs électrons uniques de la couche de valence sont faiblement liés et se comportent comme un gaz d'électrons libres. Pour les métaux, il est valide pour des énergies inférieures à une limite liée aux structures de bandes. Au-delà de cette limite, des transitions entre la bande de valence et la bande de conduction rendent le modèle de l'électron libre très éloigné du comportement réel du métal.

Dans ce modèle, nous considérons l'électron comme une particule ponctuelle classique. Sous l'effet d'un champ électromagnétique  $(\vec{E}, \vec{B})$  l'électron libre subit, au sein d'un milieu, la force électromagnétique de Lorentz, une force de frottement proportionnelle à sa vitesse causée par son interaction électromagnétique avec son environnement, et une force de rappel provoquée par l'interaction avec les noyaux, tendant à le ramener à une position d'équilibre. Dans le cas d'un très bon conducteur (tel qu'un métal), la force de rappel agissant sur un électron de conduction (électron libre) est négligeable. Comme à ces vitesses, la composante magnétique de la force de Lorentz est totalement négligeable, l'application du principe fondamental du dynamique appliqué à cet électron libre et permettant de déterminer le déplacement  $\vec{u}$  de l'électron, se réduit à :

$$\frac{d^2\vec{u}}{dt^2} = \underbrace{-e\vec{E}}_{\substack{\text{composante électrique} \\ \text{de la force de Lorentz}}} - \underbrace{\frac{m_e}{\tau} \frac{d\vec{u}}{dt}}_{\text{Force de Frottement}} \quad (5.1)$$

Dans cette expression,  $m_e$  est sa masse et  $(-e)$  est sa charge.  $E$  est le champ électrique résultant, somme du champ électrique appliqué et du champ électrique créé par le mouvement des charges.

La grandeur  $\tau$  est un temps caractéristique représentant la durée du libre parcours moyen de l'électron. Il est typiquement de l'ordre de  $10^{-14}$  s.

Cette équation nous permet d'étudier le mouvement de l'électron libre sous l'effet d'une excitation harmonique de pulsation  $\omega$  de la forme  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$  que l'on écrit en notation complexe sous la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (5.2)$$

$i$  étant le nombre imaginaire pur.

## 5.2. Eléments théoriques sur les plasmons de surface

En régime permanent, le mouvement de l'électron est aussi sinusoïdal, de même pulsation  $\omega$  que l'excitation électrique, mais avec un déphasage  $\varphi$  par rapport à celle-ci :

$$\underline{\vec{u}}(\vec{r}, t) = \underline{\vec{U}}_0 e^{i\omega t} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (5.3)$$

avec l'amplitude complexe  $\underline{U}_0 = U_0 e^{i\varphi}$ .

En insérant ces quantités complexes dans l'équation du mouvement (5.1), on obtient la relation entre l'amplitude complexe  $\underline{U}_0$  du mouvement, et l'amplitude  $E_0$  du champ électrique appliqué :

$$\underline{U}_0(\omega) = U_0(\omega) e^{i\varphi} = \frac{-e/m}{\omega^2 + i\omega\gamma} E_0 \quad \text{avec } \gamma = 1/\tau \quad (5.4)$$

L'amplitude et le déphasage dépendent donc de la pulsation  $\omega$ . Finalement :

$$\underline{\vec{u}}(\vec{r}, t) = \frac{-e/m}{\omega^2 + i\omega\gamma} \underline{\vec{E}}(\vec{r}, t) \quad (5.5)$$

A l'échelle macroscopique, on considère un élément de volume d'un nuage d'électrons libres de densité volumique  $n$ , comme une seule particule de charge  $(-n e)$ , de masse  $n m$ , vérifiant une équation similaire à celle de la particule seule. Pour des fréquences supérieures à  $10^{10}$  Hz (les fréquences des ondes électromagnétiques lumineuses sont de l'ordre de  $10^{14}$  Hz), l'électron libre oscille autour d'un atome, le milieu métallique peut alors être traité comme un milieu diélectrique. Le vecteur déplacement associé à ce nuage électronique permet de définir le vecteur polarisation  $\vec{P}$  :

$$\vec{P} = n(-e) \vec{u} \quad (5.6)$$

Dans le cas des milieux homogènes, linéaires et isotropes, le vecteur polarisation est proportionnel au champ électrique extérieur :

$$\underline{\vec{P}} = \varepsilon_0 (\underline{\varepsilon}_r(\omega) - 1) \underline{\vec{E}} \quad (5.7)$$

Dans cette expression,  $\varepsilon_0 = 8,85 \text{ F m}^{-1}$  est la permittivité diélectrique du vide et  $\underline{\varepsilon}_r(\omega)$  est la constante diélectrique du métal ou permittivité diélectrique relative. Cette constante dépend de la pulsation  $\omega$  et elle est complexe, ce qui traduit un déphasage entre le vecteur polarisation (ou le mouvement des électrons) et le champ électrique.

La combinaison des relations (5.5), (5.6) et (5.7) permet de déduire l'expression de  $\underline{\varepsilon}_r(\omega)$  :

$$\underline{\varepsilon}_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (5.8)$$

$$\underline{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) + i \varepsilon_r''(\omega) \quad (5.9)$$

Les parties réelles et complexes de la permittivité diélectrique relative d'un métal sont donc :

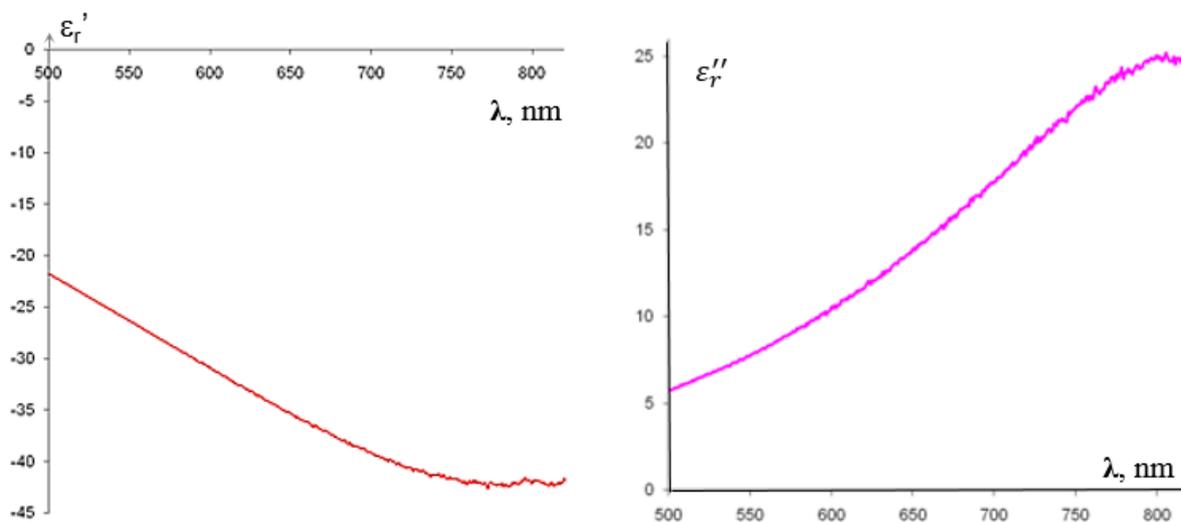
$$\varepsilon_r'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (5.10)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (5.11)$$

avec  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}$  (appelée pulsation plasma).

Dans le cas d'un métal  $\omega_p$  est de l'ordre de  $10^{16}$  Hz (par exemple pour l'or,  $\omega_p = 1,4 \cdot 10^{15}$  s<sup>-1</sup>). Il en résulte que pour un métal, aux valeurs des pulsations correspondant à la lumière visible, on a  $\varepsilon_r' < 0$ . Ce dernier résultat est très important : il permet d'expliquer pourquoi des ondes évanescentes (une coté diélectrique, une coté métal) peuvent se développer à l'interface d'un couple métal/diélectrique (voir annexe A2).

La figure 5.3 montrent la variation de la permittivité diélectrique relative expérimentale (Hastanin, 2009) de l'aluminium, en fonction de la longueur d'onde dans le visible ( $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ ). On constate que l'on a bien :  $\varepsilon_r' < 0$  et  $|\varepsilon_r'| > |\varepsilon_r''|$



**Figure 5.3 :** Permittivité diélectrique relative de l'aluminium déposé par pulvérisation ionique (Hastanin, 2009)

### 5.2.3. Relations de dispersion

Lorsqu'un plasmon est excité, il se développe de part et d'autre de l'interface (figure 5.4) une onde évanescente. Une onde évanescente est une onde plane non uniforme dont l'amplitude décroît exponentiellement en s'éloignant de l'interface. De plus, si le milieu dans lequel se propage l'onde est un milieu absorbant, l'amplitude de l'onde décroît dans la direction de propagation car l'onde cède de l'énergie au milieu. Par exemple, sous forme complexe une onde harmonique évanescente évoluant dans un milieu absorbant, s'exprimera sous la forme simplifiée et approchée, suivante :

## 5.2. Eléments théoriques sur les plasmons de surface

$$\vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0 \underbrace{e^{-\alpha x}}_{\substack{\text{évanescence} \\ \text{suivant } x \\ \text{(diminution} \\ \text{de l'amplitude en} \\ \text{s'éloignant de} \\ \text{l'interface} \\ \text{ici } \alpha > 0 \text{ si } x > 0}} \underbrace{e^{-\beta z}}_{\substack{\text{atténuation} \\ \text{lors de la propagation} \\ \text{suivant } z \\ \text{(liée aux pertes} \\ \text{énergétiques :} \\ \text{effet Joule dans} \\ \text{conducteur)}}} \exp[i(\underbrace{k'_z z}_{\substack{\text{propagation} \\ \text{suivant } z}} - \omega t)] \quad (5.12)$$

Ou sous forme équivalente,

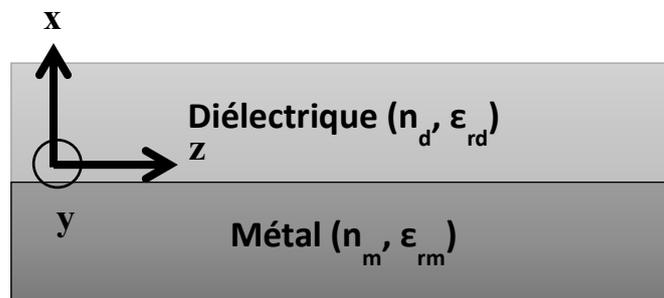
$$\vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0 \exp^{i((k'_z + i k''_z)z + i k''_x x - \omega t)} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} k''_z = \beta \\ k''_x = \alpha \end{cases} \quad (5.13)$$

Expression qui s'écrit aussi :

$$\vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0 \exp^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (5.14)$$

Avec  $\vec{r} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  est le vecteur position

$\vec{k} = i k''_x \vec{u}_x + (k'_z + i k''_z) \vec{u}_z$  est un vecteur d'onde complexe



**Figure 5.4 : Interface métal-diélectrique**

Dans cette approche, le vecteur d'onde  $\vec{k}$  peut donc être composé d'une partie réelle et d'une partie complexe. La relation de dispersion est la relation entre la partie réelle  $k'$  du vecteur d'onde et la pulsation  $\omega$ .

La partie réelle  $k'_z$  du vecteur d'onde  $\vec{k}$  traduit la propagation de l'onde. Lorsque le rapport de  $k'_z/\omega$  est constant, toutes les composante fréquentielles de l'onde se propagent à la même vitesse, le milieu est dit non dispersif et l'onde ne se déforme pas. Le rapport  $\omega/k'_z$  représente alors la vitesse de propagation de l'onde. Lorsque ce rapport est une fonction  $f(\omega)$  de la pulsation, le milieu est dispersif. La vitesse de chaque composante est différente égale à  $f(\omega)$ , l'onde se déforme donc au cours de sa propagation.

## CHAPITRE 5 : ETUDES DES PHENOMENES DE CHANGEMENT DE PHASE LIQUIDE-VAPEUR PAR DETECTION PLASMONIQUE

La partie imaginaire  $k_z''$  du vecteur d'onde traduit elle l'énergie dissipée dans les milieux. Si cette partie imaginaire dépend de  $\omega$ , cela signifie que les pertes varient selon la pulsation.

Les composantes du vecteur d'onde, sont reliées à la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu et/ou au phénomène d'atténuation dû aux échanges énergétiques avec les milieux. Elles sont nécessairement liées aux propriétés des milieux dans lesquels l'onde se propage et interagit. On établit alors les relations suivantes (voir annexes A2 et A3)

$$\underline{k_z^2} = \frac{\underline{\varepsilon_{rd}} \underline{\varepsilon_{rm}}}{\underline{\varepsilon_{rd}} + \underline{\varepsilon_{rm}}} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (5.15)$$

$$k_z' \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_{rd} \varepsilon_{rm}' \omega}{\varepsilon_{rd} + \varepsilon_{rm}' c}} \quad (5.16)$$

$$k_z'' \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_{rd} \varepsilon_{rm}'}{\varepsilon_{rd} + \varepsilon_{rm}'}} \frac{\varepsilon_{rd} \varepsilon_{rm}''}{2 \varepsilon_{rm}' (\varepsilon_{rd} + \varepsilon_{rm}') c} \omega = \left(\frac{\varepsilon_{rd} \varepsilon_{rm}'}{\varepsilon_{rd} + \varepsilon_{rm}'}\right)^{3/2} \frac{\varepsilon_{rm}'' \omega}{2 \varepsilon_{rm}'^2 c} \quad (5.17)$$

Dans ces expressions, le symbole  $\underline{\quad}$  sous la grandeur indique une grandeur complexe. L'indice  $m$  signifie métal, l'indice  $d$  signifie diélectrique.

La perméabilité diélectrique relative (ou constante diélectrique) du métal comporte une partie réelle et une partie imaginaire pure :  $\underline{\varepsilon_{rm}} = \varepsilon_{rm}' + i \varepsilon_{rm}''$ .

La partie imaginaire de  $\underline{\varepsilon_{rd}}$  sera négligée devant sa partie réelle. Toutes ces grandeurs dépendent de la fréquence.

L'onde évanescente associée au plasmon est caractérisée par deux grandeurs géométriques : sa profondeur de pénétration dans les milieux ( $= 1/\alpha$  dans la relation 5.12) et sa longueur de propagation ( $= 1/(2\beta)$  dans 5.12).

La Longueur de pénétration  $L_{SP} = \frac{1}{2 k_z''}$  est définie comme la distance parcourue par l'onde évanescente pour perdre 73 % de la puissance (proportionnelle à l'amplitude au carré du champ électrique) qu'elle transporte. Elle détermine donc la résolution spatiale de l'onde évanescente. Elle s'accroît avec la longueur d'onde. Dans le visible ( $400 \text{ nm} < \lambda_0 < 800 \text{ nm}$ ) et le proche infrarouge,  $L_{SP}$  varie entre  $6 \mu\text{m}$  et  $14 \mu\text{m}$  pour le couple aluminium/air.

La profondeur de pénétration  $x_p$  est définie comme la distance à l'interface pour laquelle l'amplitude de l'onde est réduite de 73 %. Elle est plus grande dans les diélectriques que dans les métaux. Par exemple, pour une longueur d'onde de  $850 \text{ nm}$  sur une interface eau-Or, la profondeur de peau dans l'or est  $24 \text{ nm}$  et elle est  $400 \text{ nm}$  dans l'eau (Sauvage-Vincent, 2013).

$$x_{pm} \approx \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\varepsilon_d + \varepsilon_m'}{\varepsilon_m'^2}\right)^{0,5} \quad (5.18)$$

$$x_{pd} \approx \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\varepsilon_d + \varepsilon_m'}{\varepsilon_d^2}\right)^{0,5} \quad (5.19)$$

## 5.2. Eléments théoriques sur les plasmons de surface

### 5.2.4. Couplage par réseaux de diffraction

L'un des moyens pour générer des plasmons de surface consiste à utiliser un réseau de diffraction. Une onde lumineuse incidente transverse magnétique (TM) éclaire un réseau de période spatiale  $\Lambda$  et de profondeur de gravure  $h$ . La diffraction donne naissance à un ensemble d'ordres d'interférences.

Avant d'aborder le problème du couplage avec les plasmons, rappelons quelques notions de base sur le phénomène de diffraction. La diffraction correspond à une modification de la répartition l'énergie transportée par une onde après sa rencontre avec un obstacle. Dans le cas d'une onde plane incidente monochromatique et uniforme de longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0$ , rencontrant un réseau de réflexion 1D périodique, la puissance réfléchi est maximale selon certaines directions particulières caractérisées par un ordre d'interférence  $m$  entier. Ces ordres donnent donc un signal aisément mesurable. En absence de couplage avec les plasmons, le maximum de la puissance réfléchi correspond à l'ordre 0. Une chute significative du pouvoir réflecteur selon cet ordre (ou d'autres ordres entiers) révélera donc le couplage de l'onde avec le plasmon. La puissance manquante étant, en effet, consommée par effet joule dans le métal par l'oscillation des électrons dans le réseau métallique.

Considérons donc un réseau monodimensionnel périodique, éclairé par une onde plane sous un angle d'incidence  $\theta$ . Soit deux rayons incidents (1) et (2) particuliers de ce faisceau éclairant deux points A et C du réseau et distants précisément de la période spatiale  $\Lambda$  (figure 5.5). Sur ce schéma, le faisceau est orienté de telle sorte que le plan d'incidence soit perpendiculaire à la ligne d'invariance du réseau. Après rencontre du réseau la réflexion n'est pas spéculaire, elle s'effectue selon toutes les directions. Certaines directions correspondent à des puissances réfléchies plus élevées que d'autres. On considère donc une direction de réflexion particulière caractérisée par l'angle  $\beta$  ( $\beta$  peut être compris entre  $-\pi/2$  et  $+\pi/2$ ). Après réflexion selon cet angle, les plans d'ondes associés à ces deux rayons se trouvent déphasés, car les rayons associés ont parcouru des distances différentes. L'ordre d'interférence  $m$  compare la différence de trajet géométrique entre ces deux rayons (1') et (2') à la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière dans le milieu. On a donc (voir figure 5.5) :

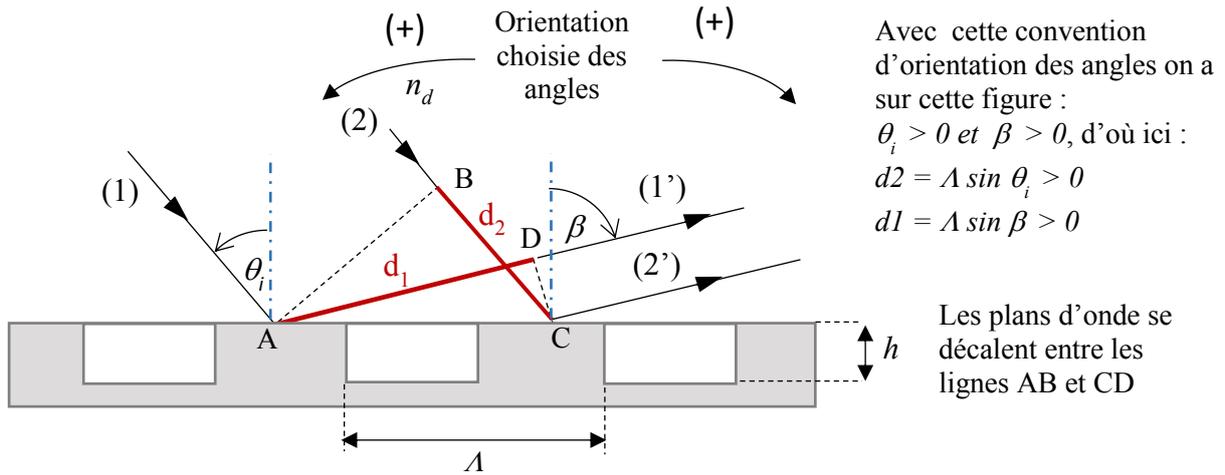
$$m = (d_1 - d_2)/\lambda \quad (5.20)$$

Comme la longueur  $\lambda$  dépend du milieu traversé, on préfère choisir comme référence la longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0 = \lambda/n_d$  (où  $n_d$  est l'indice optique du milieu diélectrique considéré). Par définition, l'ordre d'interférence est alors égal au rapport de la différence de chemin optique  $\delta$  sur la longueur d'onde  $\lambda_0$ .

$$m = \delta/\lambda_0 = n_d (d_1 - d_2)/\lambda_0 \quad (5.21)$$

L'ordre d'interférence  $m$  (nombre réel) correspondant à la figure 5.5 est donc :

$$m = \frac{\delta}{\lambda_0} = \frac{n_d \Lambda (\sin\theta_i - \sin\beta)}{\lambda_0} \quad (5.22)$$

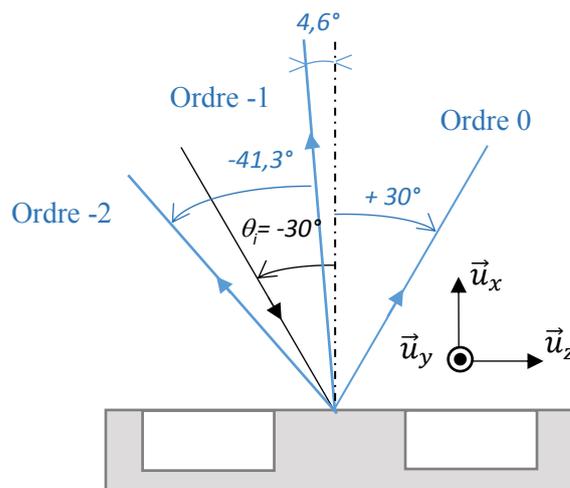


**Figure 5.5 :** Différence de chemin optique entre 2 rayons incidents distants, sur le réseau, de la périodicité spatiale  $\Lambda$  et diffractés selon la direction définie par l'angle  $\beta$

D'après (5.22), l'angle de diffraction  $\beta$  associé à l'ordre  $m$ , s'exprime en fonction de l'ordre d'interférence  $m$  sous la forme :

$$\sin \beta_p = \frac{m \lambda_0}{n_d \Lambda} + \sin \theta_i \quad (5.23)$$

Le nombre d'ordres  $m$  entiers que l'on peut obtenir est limité, du fait que le second membre doit rester dans l'intervalle de valeurs  $[-1, 1]$ . Ainsi, pour un réseau de période spatiale  $\Lambda = 760$  nm, une longueur d'onde  $\lambda_0$  égale à 600 nm (couleur orange), un angle d'incidence égal à  $30^\circ$  et un fluide d'indice optique  $n_d = 1,36$ , seuls 3 ordres d'interférences  $p$  entiers peuvent être réalisés :  $m = 0, -1$  et  $-2$ . A ces 3 valeurs de  $m$  correspondent respectivement 3 valeurs de  $\beta$  égales respectivement à  $+30^\circ, -4,6^\circ$  et  $-41,3^\circ$  (figure 5.6). Pour une longueur d'onde de 800 nm, on obtient 2 valeurs entières de  $m$  vérifiant la condition :  $m = 0 (+30^\circ)$  et  $m = -1 (-15,9^\circ)$ . Pour une longueur d'onde de 400 nm on obtient 5 ordres entiers :  $m = 0 (+30^\circ), m = -1 (+6,49^\circ), m = -2 (-15,9^\circ), m = -3 (-41,3^\circ)$  et  $m = +1 (+62,49^\circ)$ .



**Figure 5.6 :** Ordres de diffraction entiers possibles pour un réseau en réflexion avec  $\lambda_0 = 600$  nm,  $\Lambda = 760$  nm et  $\theta_i = 30^\circ$ .

## 5.2. Eléments théoriques sur les plasmons de surface

L'ordre de diffraction utilisée pour cette étude est l'ordre 0 car en absence de couplage avec le plasmon, la puissance diffractée est maximale selon cette direction.

La relation (5.23) permet d'écrire :

$$\underbrace{\frac{2\pi}{\lambda_0} n_d \sin \beta_m}_{\substack{\text{composante suivant} \\ z'z \text{ du vecteur d'onde} \\ \vec{k}_p \text{ associé à l'onde} \\ \text{réfractée à l'ordre } m}} = m \frac{2\pi}{\Lambda} + \underbrace{\frac{2\pi}{\lambda_0} n_d \sin \theta_i}_{\substack{\text{composante suivant} \\ z'z \text{ du vecteur d'onde} \\ \text{incidente } \vec{k}_i}} \quad (5.24)$$

On définit alors un vecteur  $\vec{G} = \frac{2\pi}{\Lambda} \vec{u}_z$  (figure 5.7) associé au réseau de diffraction. Ce vecteur est situé dans le plan du réseau et est perpendiculaires aux « franges » du réseau. Il est donc dans la même direction que les projections sur le réseau des vecteurs d'ondes  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_r$ . La relation (5.24) peut alors s'écrire :

$$k_{mz} \vec{u}_z = m G \vec{u}_z + k_{iz} \vec{u}_z \quad (5.25)$$

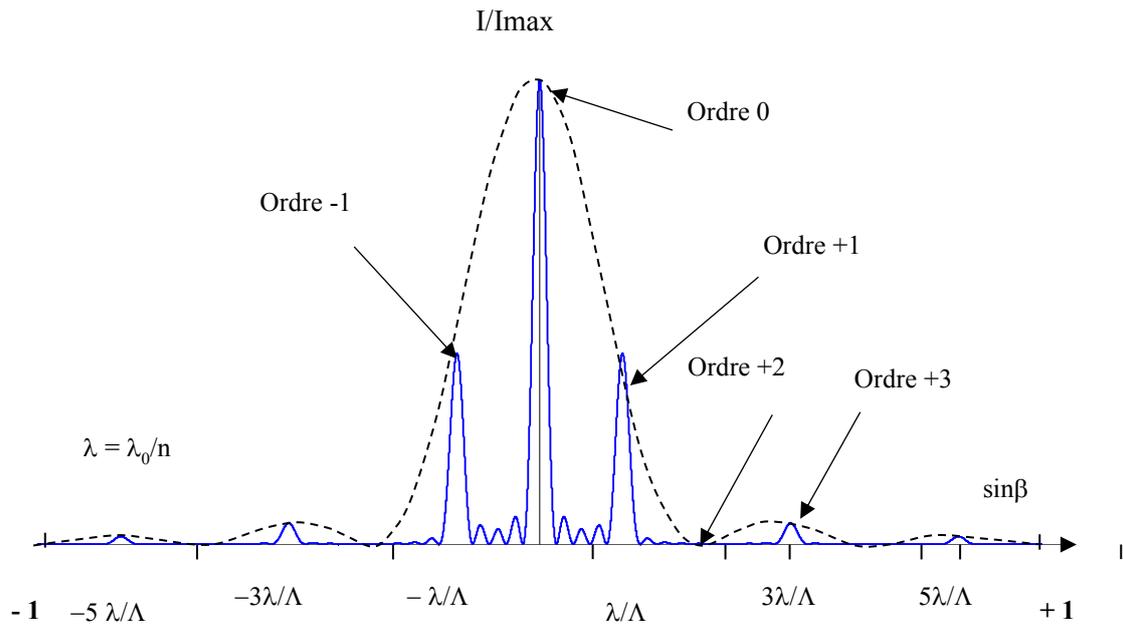
L'excitation d'un plasmon de surface n'est possible que si la composante suivant  $\vec{u}_z$  du vecteur d'onde  $\vec{k}_m$  de l'onde générée par l'onde excitatrice (onde incidente) est égale à celle de l'onde associée au plasmon. Dans le cas d'une surface métallique lisse, cette situation n'est pas possible du fait de la réflexion spéculaire : la composante suivant  $\vec{u}_z$  de l'onde réfléchi est égale à celle de l'onde incidente, et elle reste toujours inférieure à celle du plasmon, même en incidence rasante. L'utilisation d'un réseau 1D périodique permet d'ajouter un vecteur supplémentaire  $m G \vec{u}_z$  et dans ce cas, le couplage est possible. Il est donc réalisé lorsque la condition suivante est vérifiée :

$$k_{mz} \vec{u}_z = k_{SP} \vec{u}_z \quad (5.26)$$

Où  $\vec{k}_{SP}$  est le vecteur d'onde associé au plasmon de surface.

Dans le visible cette condition pour être réalisée. Il en résulte, pour cette longueur d'onde, une absorption d'énergie.

La figure 5.7 représente, en fonction de l'angle  $\beta$  et pour une longueur d'onde donnée, le rapport « puissance réfracté sur la puissance incidente », dans le cas particulier d'un réseau en réflexion très simplifié et sans aucun phénomène de plasmon (réseau non métallique) éclairé en incidence normale :  $\theta_i = 0$  (d'où ici la répartition symétrique de la puissance autour de l'angle  $\beta = 0$ ). Cette figure montre que la majorité de la puissance se trouve concentrée selon les directions de réflexion correspondant à des ordres entiers.



**Figure 5.7 :** Exemple d'un réseau par réflexion éclairé en incidence normale et sans effet « plasmon ». Eclairage ( $W/m^2$ ) normalisé reçue par un écran en fonction de l'angle d'observation.

Dans le cas où une longueur d'onde correspondant à un ordre d'interférence  $m$  entier, est diffracté en incidente rasante ( $\beta \rightarrow \pi/2$ ) et vérifie la relation (5.26) une forte énergie, correspondant à cette longueur d'onde sera absorbée. Il en résultera, un pic d'anti-résonance très visible sur le signal donné par le spectromètre.

Comme l'ordre  $m = 0$  ne permet pas d'exciter le plasmon du fait que le terme supplémentaire  $m G$  apparaissant dans la relation (5.25) est nul, l'ordre le plus intéressant à considérer (si le terme supplémentaire est suffisant) est l'ordre  $m = 1$ , car il transporte la puissance la plus élevée après l'ordre 0.

En ce qui concerne l'observation, il est judicieux de la réaliser selon la direction définie par l'ordre  $m = 0$ , car selon cette direction (voir relation 5.24) toutes les longueurs d'onde  $\lambda_0$  ont le même angle de diffraction ( $\beta_0$  ne dépend pas de  $\lambda_0$  et est égal à  $\theta_i$ ). On récupère donc, pour cette direction précise, le pic du maximum d'intensité pour toutes longueurs d'onde sauf pour celles qui auront cédées leur énergie au plasmon.

### 5.2.5. Détermination de la longueur d'onde correspondant à une absorption maximale

Les considérations précédentes montrent que le maximum d'absorption est obtenu pour une longueur d'onde diffractée en incidence rasante associée à un ordre de diffraction  $m$  entier non nul, positif (avec nos choix d'orientation des angles) et le plus faible possible. L'expérience montre que, dans le visible, l'ordre  $m = 1$  est suffisant. Dans ce qui suit, nous allons donc déterminer, en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$ , la longueur d'onde la plus absorbée par le phénomène de plasmon.

Dans le cas d'une incidence rasante pour la longueur d'onde particulière  $\lambda_0$ ,  $\sin(\beta) = 1$ . Si d'autre part, l'ordre  $m$  est égal à 1 pour cette longueur d'onde, l'équation 5.23 donne :

## 5.2. Eléments théoriques sur les plasmons de surface

$$\lambda_0 = n_d \Lambda (1 - \sin\theta_i) \quad (5.27)$$

Il est à noter que l'indice  $n_d$  dépend de la température et dans une moindre mesure de la fréquence dans le visible (pour un fluide comme l'acétone). Comme  $n_d \approx 1$  pour la phase vapeur et  $n_d \approx 1,36$  pour l'acétone liquide à la température de 20°C, la longueur d'onde correspondant au pic d'absorption correspondant au liquide est 1,36 fois plus élevée que celle correspondant à la vapeur sèche ou à l'air.

Une autre méthode pour obtenir la longueur d'onde  $\lambda_0$  convenable est d'utiliser les résultats théoriques établis pour les plasmons. Selon la relation (5.24), le plasmon est excité si le vecteur de propagation  $\vec{k}_{SPZ}$  associé à l'onde de plasmon correspond à la composante suivant  $\vec{u}_z$  du vecteur d'onde associé à l'ordre de diffraction  $k_{mz}\vec{u}_z$ . La combinaison des équations (5.25) et (5.26), permet d'obtenir, à l'ordre  $m = 1$ , le résultat suivant :

$$k_{SPZ} = \frac{2\pi}{\Lambda} + \frac{2\pi}{\lambda_0} n_d \sin\theta_i \quad (5.28)$$

Selon les éléments théoriques sur les plasmon, en négligeant la partie complexe de la permittivité du métal devant sa partie réelle ( $|\varepsilon_{rm}''| \ll |\varepsilon_{rm}'|$ ), on a :

$$k_{SPZ} \approx \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_{rd} \varepsilon_{rm}'}{\varepsilon_{rd} + \varepsilon_{rm}'} \right)^{0,5} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left( \frac{\varepsilon_{rd} \varepsilon_{rm}'}{\varepsilon_{rd} + \varepsilon_{rm}'} \right)^{0,5} \quad (5.29)$$

En combinant (5.28) et (5.29), on trouve :

$$\lambda_0 \approx n_d \Lambda \left( \frac{1}{n_d} \left( \frac{\varepsilon_{rd} \varepsilon_{rm}'}{\varepsilon_{rd} + \varepsilon_{rm}'} \right)^{0,5} - \sin\theta_i \right) \quad (5.30)$$

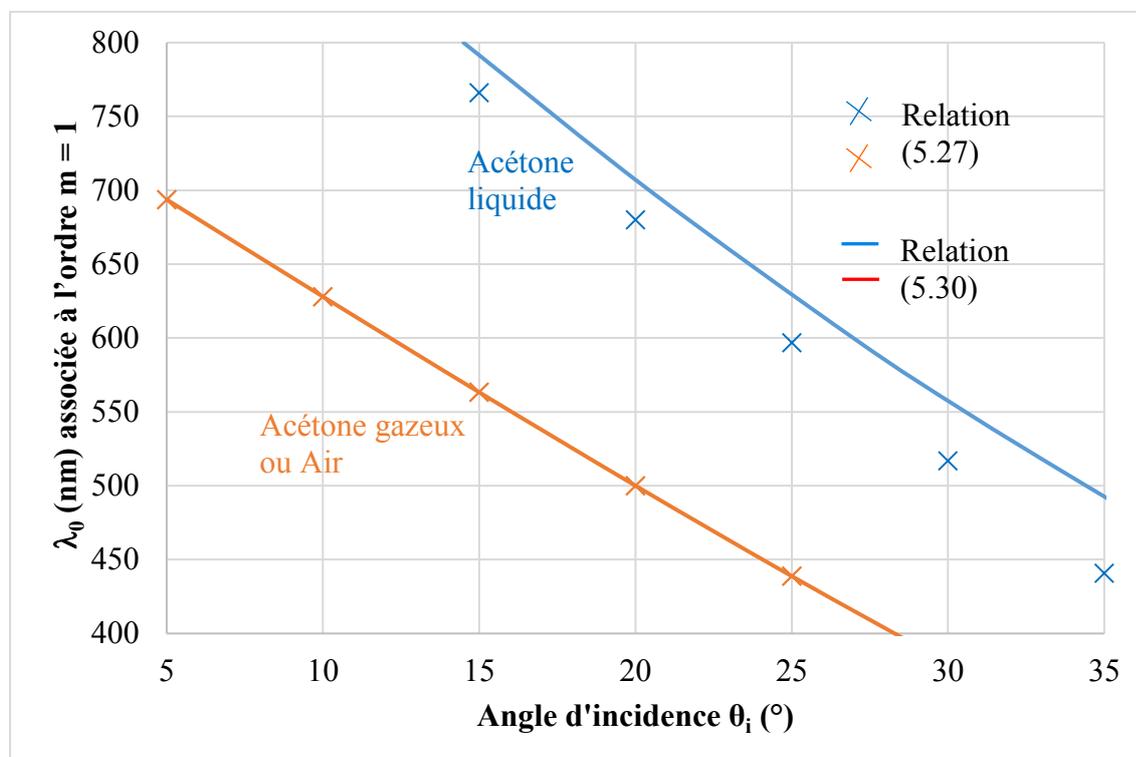
Compte tenu de l'approximation, la relation (5.30) est bien proche de la relation (5.27) puisque dans un métal et dans le domaine du visible, la valeur absolue de la constante diélectrique réelle  $|\varepsilon_{rm}'|$  est bien plus faible de celle d'un fluide  $\varepsilon_{rd}$ . On a alors :

$$\left( \frac{\varepsilon_{rd} \varepsilon_{rm}'}{\varepsilon_{rd} + \varepsilon_{rm}'} \right)^{0,5} \approx (\varepsilon_{rd})^{0,5} = n_d$$

La longueur d'onde correspondant à l'ordre  $m = 1$ , déterminée à l'aide des relations (5.27) et (5.30) est tracée pour différents angles d'incidences  $\theta_i$  sur la figure 5.8, dans le cas de l'acétone liquide ( $n_d \approx 1,36$ ) et de l'air ou la vapeur d'acétone ( $n_d \approx 1$ ) en contact avec l'aluminium. Le pas  $\Lambda$  du réseau est pris ici égal à 760 nm, comme dans les échantillons réalisés. Dans le cas d'un gaz, les deux relations donnent des résultats quasi-identiques ; dans le cas de l'acétone liquide, l'accord est moins satisfaisant et il diminue pour les longueurs d'onde les plus basses. Cependant l'accord reste bon et les deux relations peuvent être utilisées pour prédire la longueur d'onde absorbée. La relation (5.27) semble plus commode car elle ne nécessite pas de connaître la constante diélectrique réelle du métal.

En ce qui concerne l'acétone liquide, la longueur d'onde  $\lambda_0$  correspondant à l'absorption maximale est comprise entre 400 nm et 700 nm. Ce domaine de longueur d'onde se situe bien

dans la largeur de bande commune d'émission de la lampe et de détection du spectromètre (entre 360 nm et 1000 nm). D'autre part, ces longueurs d'ondes correspondent à un angle d'incidence compris entre 15° et 35°. Les dimensions de notre maquette nous interdisent des angles supérieurs à 55°, le rayon réfracté à l'ordre 0 doit en effet pouvoir ressortir de l'enceinte. L'encombrement du système émission-détection rend difficile l'utilisation d'angles inférieurs à 10°. Notre dispositif est donc bien dimensionné pour cette étude.

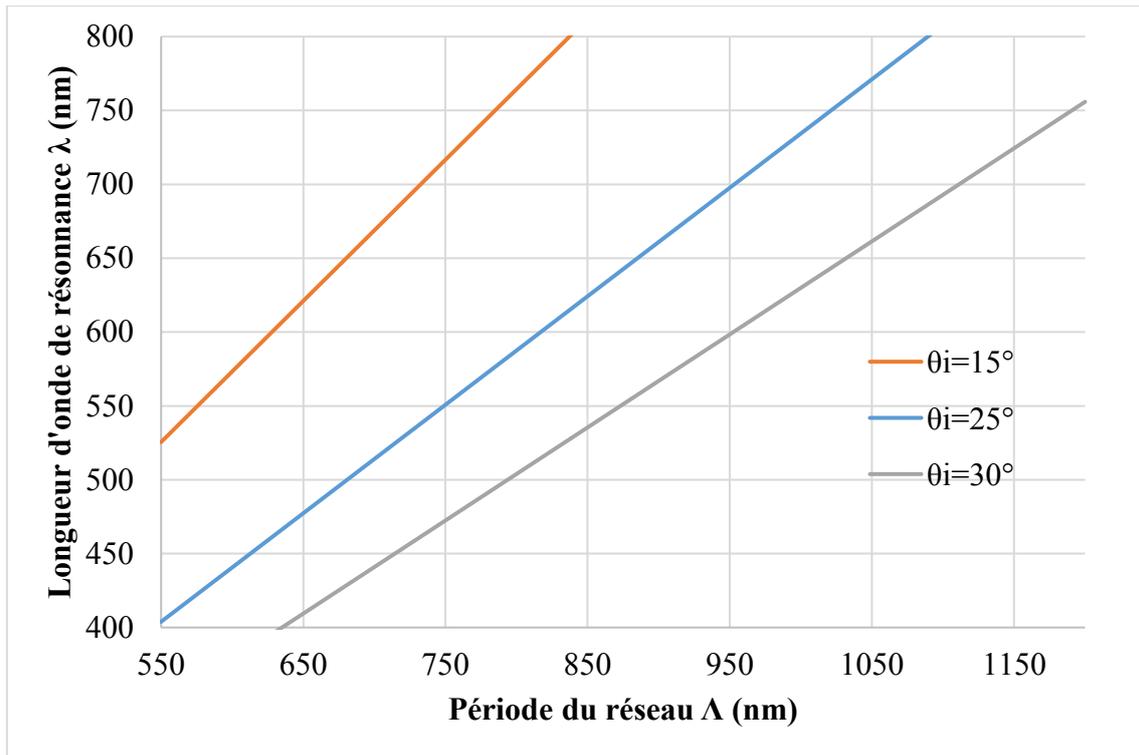


**Figure 5.8 :** Evolution du pic d'absorption du plasmon en fonction de l'angle d'incidence pour l'interface aluminium/acétone et aluminium/gaz

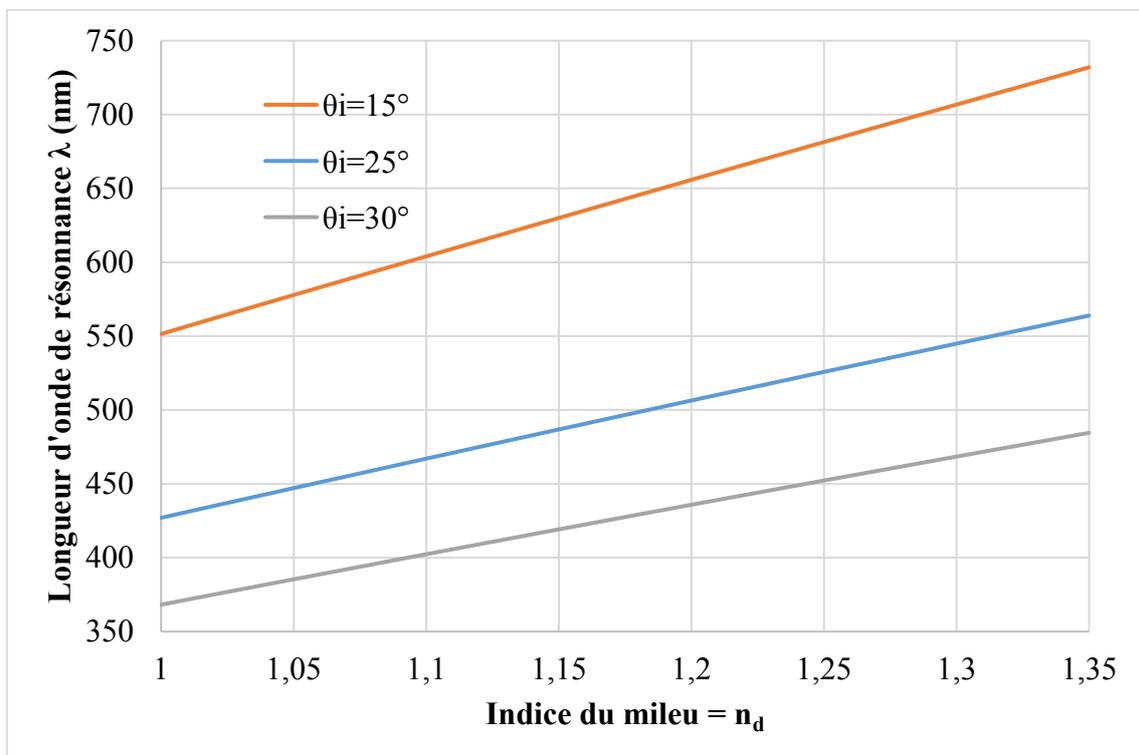
### 5.2.6. Effet de la période du réseau métallique et de l'indice de réfraction du milieu

Dans le but d'étudier l'effet de la période du réseau de diffraction sur la réponse plasmonique, une onde incidente avec un angle d'incidence est imposée sur l'interface aluminium/acétone. Dans les cas  $\theta_i=15^\circ$ ,  $25^\circ$  et  $30^\circ$ , l'équation (5.30) permet de trouver les résultats présentés sur la figure 5.9. Pour obtenir une réponse plasmonique dans le domaine visible en fonction de différents angles utilisés (figure 5.9), une période entre 700 nm et 800 nm est idéale.

## 5.2. Eléments théoriques sur les plasmons de surface



*Figure 5.9 : Evolution de la longueur d'onde du pic plasmon en fonction de la période du réseau de diffraction*



*Figure 5.10 : Evolution de la longueur d'onde du pic plasmon en fonction de l'indice de milieu diélectrique*

La réponse plasmonique est liée fortement à la permittivité du milieu diélectrique sur la couche plasmonique. Le changement d'indice du milieu diélectrique (acétone) de l'état liquide ( $n = 1,35$ ) à l'état vapeur ( $n = 1$ ) conduit à un changement de permittivité diélectrique ( $n^2 = \epsilon_d$ ). La figure 5.10 montre le déplacement de la position de la longueur d'onde de résonance en fonction de l'indice du milieu. Une augmentation de l'indice du milieu donne une variation positive de la longueur d'onde de résonance plasmonique.

### 5.2.7. Propriétés géométriques des plasmons de surface

Les caractéristiques « géométriques » des plasmons de surface (distance de propagation  $L_{SP}$ , profondeur d'atténuation  $x_p$ ) sont calculées à partir des relations théoriques établies en paragraphe 5.2.3. La figure 5.11 présente, en fonction de la longueur d'onde incidente, l'évolution de la profondeur de pénétration  $x$  et la longueur de propagation  $L_{SP}$  des ondes évanescentes associées au plasmon de surface pour les interfaces aluminium/acétone et aluminium/air. Il est à noter que la permittivité diélectrique de l'acétone liquide varie en fonction de la longueur d'onde (figure 5.3). Le concept de milieu semi infini est valable dans notre cas, car la couche d'aluminium déposée est largement supérieure (cinq fois plus) que la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans le métal.

Sur la figure 5.11,  $x_{pair}$ ,  $x_{pd}$  et  $x_{pm}$  représentent respectivement les hauteurs d'atténuation (épaisseur de peau ou profondeurs d'atténuation) des ondes évanescentes générées par le plasmon de surface, coté air ou gaz, coté acétone liquide ou coté métal. Le symbole  $L_{SP}$  correspond à la distance de propagation des ondes évanescentes pour les couples « aluminium/acétone liquide » ou « aluminium/air ». L'atténuation caractérisée par  $L_{SP}$  correspond à des pertes d'énergie (effet Joule dans le métal), elle est donc reliée à la chute de la puissance réfléchie associée à la longueur d'onde impliquée dans l'excitation du plasmon. La figure 5.11 montre que la longueur de propagation est très courte, de l'ordre du micromètre (environ une dizaine de longueurs d'onde seulement), ce qui dénote une atténuation forte. Ce phénomène d'absorption de l'énergie devrait donc être nettement apparent sur le signal recueilli par le spectromètre. En ce qui concerne la profondeur de pénétration  $x$  des ondes évanescentes elle est encore plus faible, quelques centaines de nanomètres dans les fluides, 15 à 20 nm dans le métal. Ce qui signifie que le système devrait être sensible à la présence de noyaux de tailles nanométriques. La hauteur d'atténuation  $x_{pd}$  dans l'acétone liquide varie entre 190 et 440 nm. La hauteur d'atténuation  $x_{pair}$  dans l'air ou dans la vapeur est 1,8 fois plus élevée que celle dans l'acétone liquide.

Dans un système plasmonique réel la longueur de propagation de plasmons superficiels est inférieure à la valeur calculée théoriquement. En effet, les pertes d'énergie induites par les défauts, la rugosité de surfaces, des impuretés présentées dans un multicouche réel sont supposées infiniment petites. D'autre part, les éléments de théorie présentés plus hauts sont des éléments très simplifiés. Ils conduisent à des expressions analytiques et ils permettent de saisir les phénomènes de base associés aux plasmon. Mais, ces éléments ne tiennent pas compte de la géométrie du réseau : forme (sinusoïdal, triangulaire, carré, etc.), profondeur des gravures, etc. L'unique paramètre géométrique qui l'on a considéré est la période spatiale  $\Lambda$  du réseau. Or il est clair qu'à l'échelle de la longueur et plus encore des plasmons (épaisseur de pénétration dans le métal), ces caractéristiques géométriques peuvent avoir une influence loin d'être négligeable.

## 5.2. Eléments théoriques sur les plasmons de surface

Dans le paragraphe suivant, l'influence de ces paramètres géométrique a été simulée, dans un but de dimensionnement du réseau, par logiciel dédié au couplage d'un plasmon par un réseau.

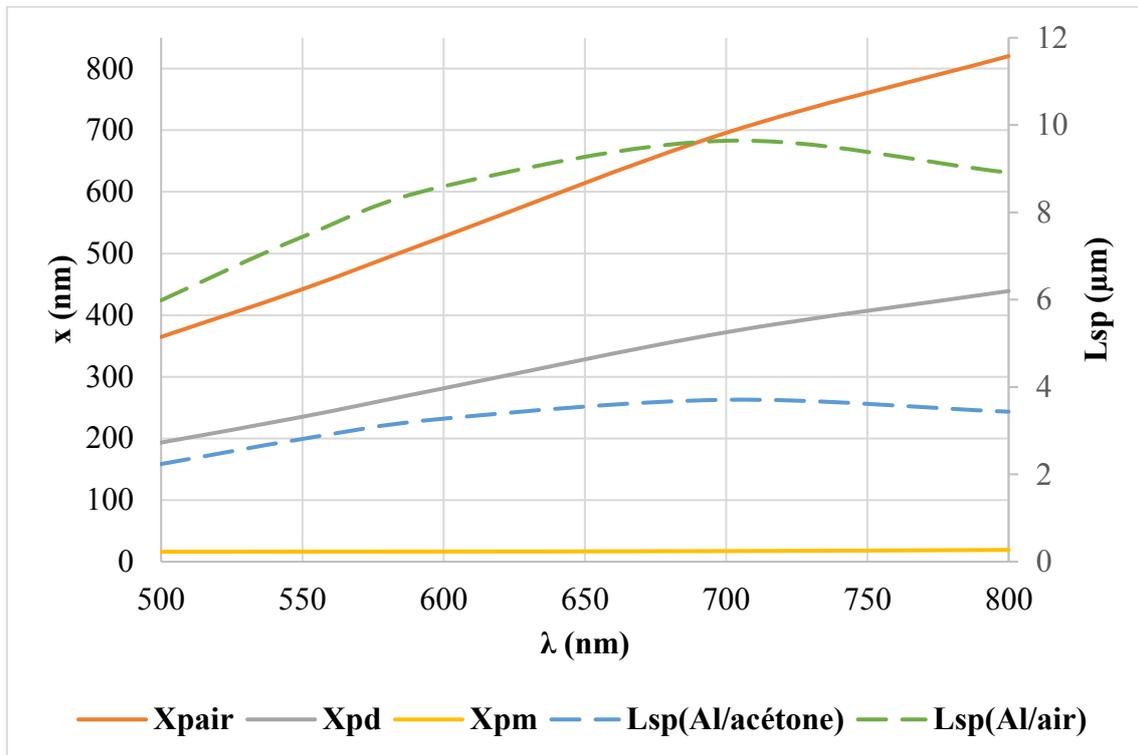


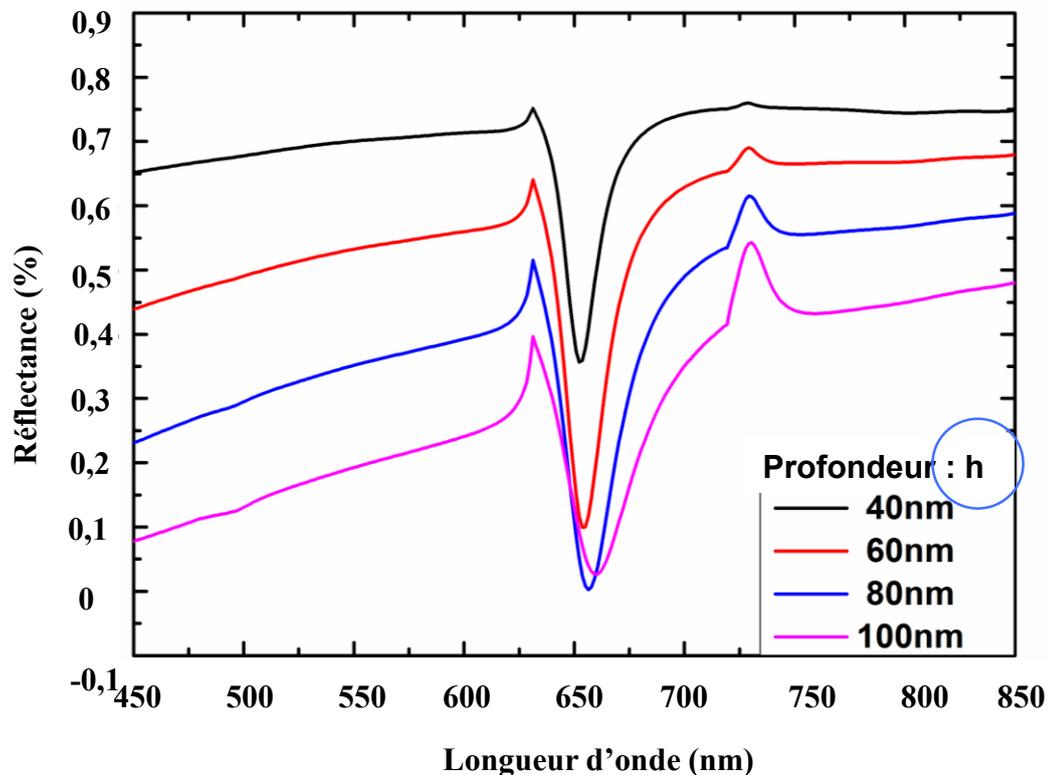
Figure 5.11 : Propriétés géométriques de plasmon de surface (interface Al/acétone)

### 5.2.8. Simulation de réponse plasmonique par C-méthode

Dans ce paragraphe, la simulation a été réalisée par notre partenaire LHC. Le logiciel MC GRATINGS est utilisé pour déterminer les caractéristiques du réseau permettant d'obtenir un signal optimal. Dans notre cas, la méthode de Chandezon ou C-méthode (Chandezon et al. 1980) est utilisée (Li, 1994). Les paramètres d'entrée sont le type de profil du réseau (sinusoïdal), la période spatiale et la profondeur de réseau, l'indice optique du fluide en contact avec le métal, l'indice optique de l'aluminium, la direction de polarisation du champ électrique incident par rapport à la ligne du réseau. Cette donnée est primordiale puisque le réseau utilisé dans ce travail est unidimensionnel, le champ électrique doit être orienté de façon à éviter la diffraction conique.

La figure 5.12 présente, en fonction de la hauteur  $h$  de la gravure, le pic d'absorption obtenu pour un réseau de forme sinusoïdale et de période spatiale 760 nm en contact avec l'acétone liquide à 20 °C ( $n_d = 1,36$ ). Dans cette simulation, l'angle d'incidence  $\theta_i$  est égal à 23°. On constate que le pic d'absorption correspond à  $\lambda_0 = 650$  nm, ce qui est parfaitement en accord avec les résultats théoriques présentés sur la figure 5.10. La figure 5.12 montre que la position du pic est très peu sensible à la hauteur de la gravure, mais que l'absorption dépend de façon forte de cette hauteur. Ainsi le pouvoir réflecteur (puissance réfléchi sur la puissance incidente) est nul pour  $\lambda_0 = 650$  nm lorsque  $h = 80$  nm. Il est égal à 0,35 pour  $h = 40$  nm. On constate également que la finesse du pic diminue lorsque la profondeur des gravures s'accroît. Dans notre cas, une gravure de profondeur comprise entre 60 et 80 nm est donc le meilleur

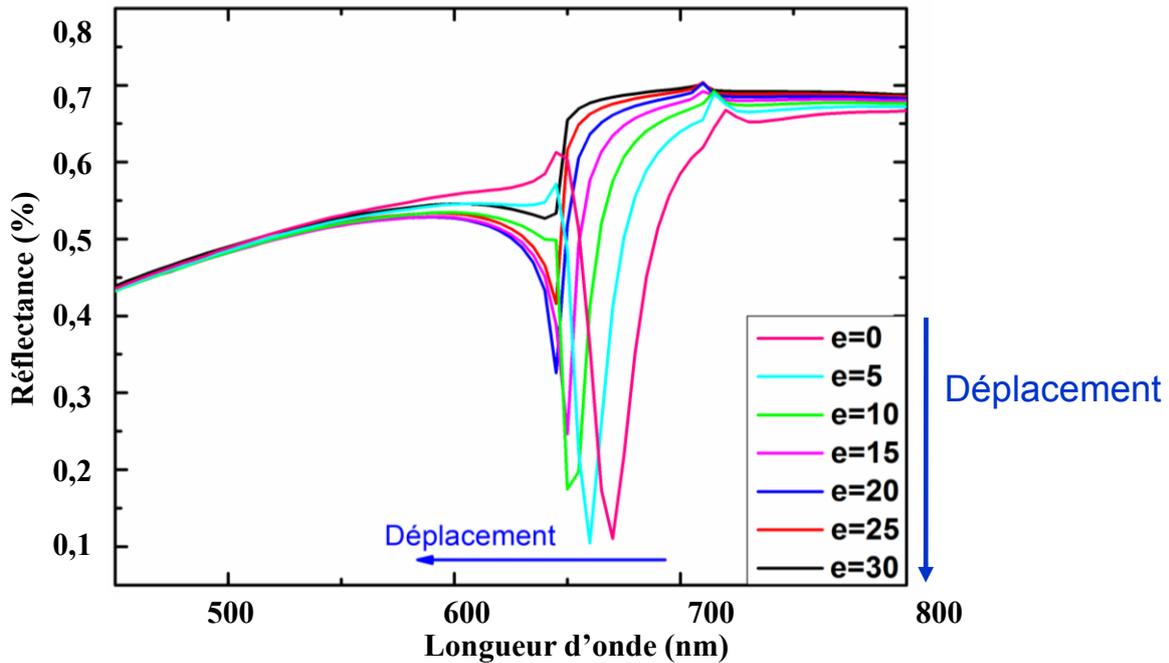
choix. Le procédé de gravure mis au point par notre partenaire LHC a permis de réaliser des gravures sensiblement sinusoïdales de profondeur  $h = 55$  nm. L'optimisation a donc été atteinte.



*Figure 5.12 : Optimisation de la hauteur  $h$  de la gravure*

La figure 5.13, présente l'influence d'une très fine couche de vapeur (indice de réfraction  $n = 1$ ) d'épaisseur  $e$  insérée entre l'acétone liquide ( $n = 1,36$ ) et le métal. L'angle d'incidence est égal à  $22^\circ$ . On note une très forte sensibilité du système à la présence de la vapeur. En absence de vapeur, le pic d'absorption correspond à  $\lambda_0 = 670$  nm. Pour une épaisseur de vapeur  $e = 10$  nm, le pic d'absorption correspond à  $\lambda_0 = 650$  nm. Ce déplacement est très facilement détectable par un spectromètre classique. Pour des épaisseurs  $e$  trop faibles, le modèle mécanique classique n'est sans doute plus valable pour décrire la phase vapeur. Lorsque l'épaisseur  $e$  augmente, le pic se déplace donc vers les faibles longueurs. Cependant le pouvoir réflecteur diminue fortement. Pour  $e = 30$  nm le pic est très peu marqué. Cela peut s'expliquer par la décroissance de l'amplitude de l'onde évanescente associée au plasmon.

### 5.3. Indice de réfraction de l'acétone



*Figure 5.13: Evolution de la réponse plasmonique durant la formation d'une couche de vapeur*

### 5.3. Indice de réfraction de l'acétone

La mesure expérimentale de la variation  $n(T)$  de l'indice de réfraction de l'acétone en fonction de la température a été réalisée par notre partenaire du laboratoire Hubert Curien à l'aide d'un réfractomètre (figure 5. 14). La mesure a été limitée à l'intervalle de température  $22^{\circ}\text{C} - 43^{\circ}\text{C}$ , car ce réfractomètre n'a pas été conçu pour des températures plus élevées. Dans cette gamme de température, cette variation est bien décrite par la droite d'interpolation d'équation :  $n(T) = n_{20}[1 - \alpha_n (T - 20)]$

Dans cette expression,  $n_{20} = 1,3595$  est l'indice à  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha_n = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$  et T est la température exprimée en Celsius.

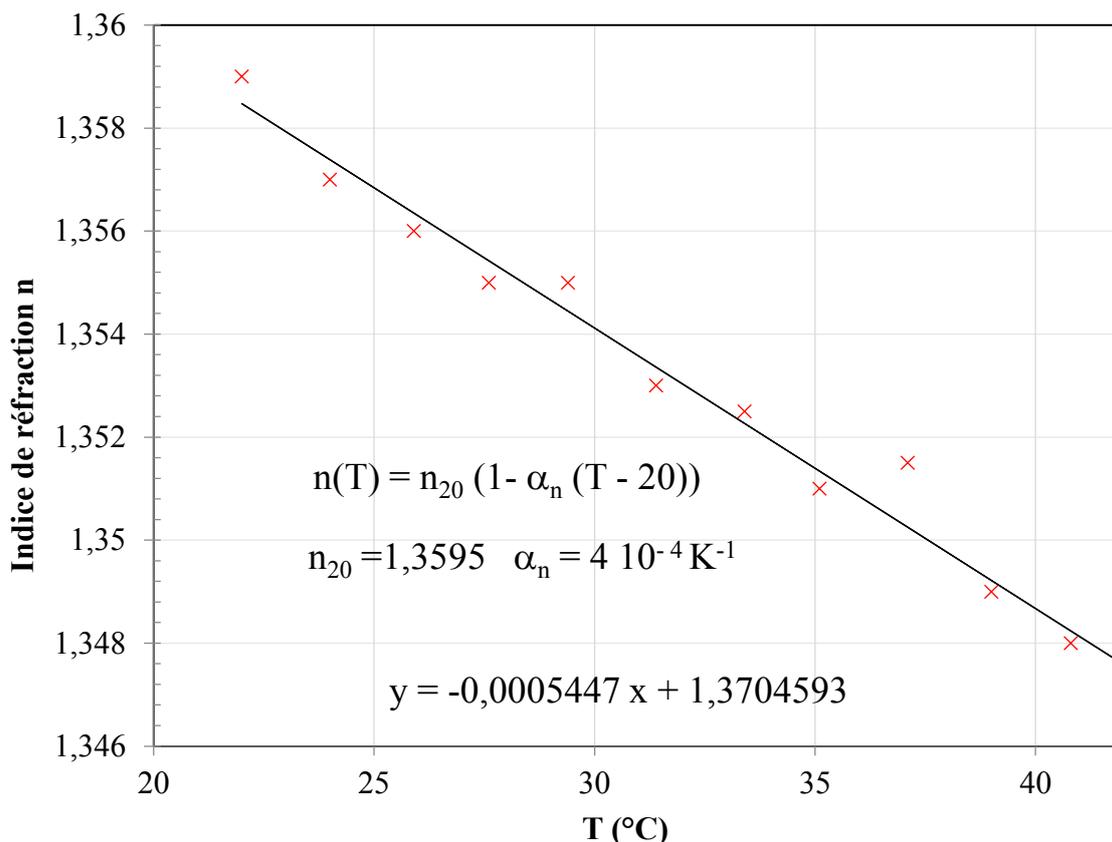


Figure 5.14 : Evolution de l'indice de réfraction de l'acétone en fonction de température

#### 5.4. Mise en place du dispositif pour l'étude du plasmon

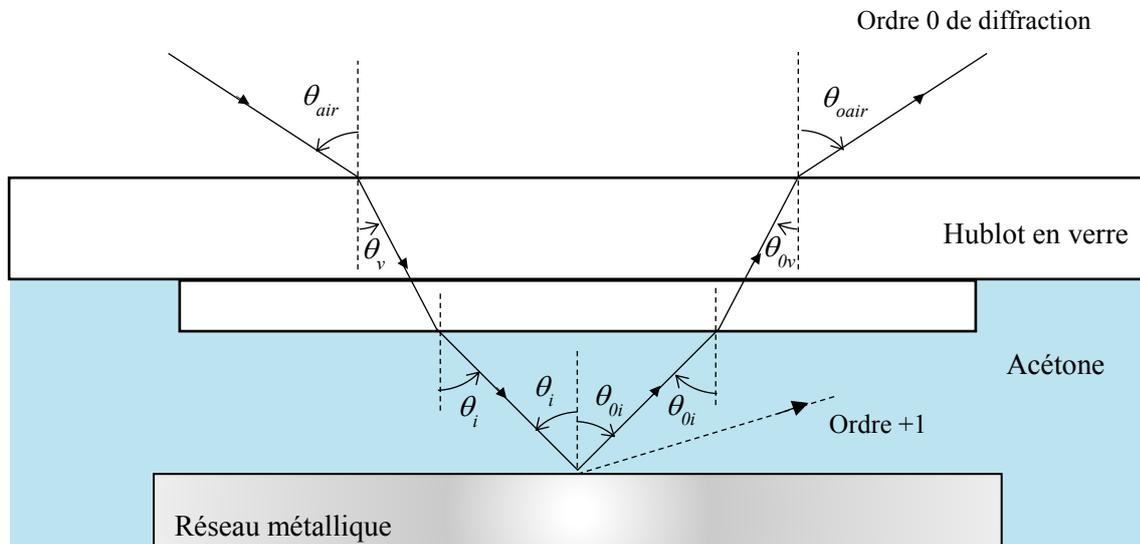
Le banc expérimental a été décrit au chapitre 3, paragraphe 3.1.2. Rappelons que le système optique se compose d'un émetteur de lumière blanche, d'un polariseur, d'un détecteur et d'un spectromètre. Le polariseur permet de polariser rectilignement l'onde électromagnétique plane produite par la source de lumière blanche et d'orienter la direction du champ électrique sur le réseau selon la configuration optimale : la direction du champ magnétique doit être parallèle à la surface métallique (onde transverse magnétique), la direction du champ électrique doit être perpendiculaire à la ligne d'invariance du réseau (pour éviter la diffraction conique). Une étude théorique préalable est réalisée afin de déterminer l'angle d'incidence  $\theta_i$  optimal de l'onde lumineuse sur le réseau.

##### 5.4.1. Réglage de l'angle d'incidence

Le positionnement précis de la source de lumière, pour réaliser cet angle d'incidence  $\theta_i$  optimal, nécessite de déterminer l'angle d'émission du faisceau  $\theta_{air}$  dans l'air. Le positionnement précis du récepteur (fibre optique reliée au spectromètre) nécessite de déterminer la position d'émergence du faisceau et son angle d'inclinaison (figure 5.9). Ces paramètres (angle d'inclinaison, déplacement latéral du faisceau) dépendent de la réfraction du faisceau à travers les différents dioptrés plans rencontrés et de l'ordre d'interférence (-1, 0 ou + 1) choisi. Ces angles sont déterminés à l'aide de la loi de Descartes relative à la réfraction. Pour l'ordre de diffraction  $m = 0$ , l'angle de diffraction  $\theta_{0i}$  correspond à l'angle d'incidence  $\theta_i$

#### 5.4. Mise en place du dispositif pour l'étude du plasmon

et donc l'angle d'émergence du hublot correspond à l'angle d'émission dans l'air  $\theta_{air}$ . Le tableau 1 présente les valeurs d'angle incidences  $\theta_i$  pour différents valeurs des angles d'émission du faisceau  $\theta_{air}$  dans l'air.



**Figure 5.15 :** Déviation des rayons lumineux à la traversée des différents dioptries plans et tracé du rayon réfracté correspondant à l'ordre d'interférence nul

$\theta_{air}$ (°)	$\theta_{acétone}$ (°)
20	14,6
25	18,2
30	21,7
35	25,1
40	28,4
45	31,6

**Tableau 5.1 :** Valeurs des angles d'incidences sur l'interface aluminium/acétone correspondant aux angles d'incidences du faisceau dans l'air

#### 5.4.2. Signal expérimental

La figure 5.16 donne un exemple de signal expérimental recueilli et analysé par le spectromètre. Le faisceau incident est la lumière blanche (longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm). La détermination de la position exacte du pic d'absorption est réalisée automatiquement par le logiciel, en approchant ce pic à l'aide d'une fonction de type gaussienne de la forme (voir figure 5.17) :

$$R = R_{max} - (R_{max} - R_{min}) e^{-2 \left( \frac{\lambda - \lambda_{min}}{\Delta\lambda} \right)^2}$$

La signification des éléments intervenant dans cette gaussienne est précisée sur la figure 5.17.

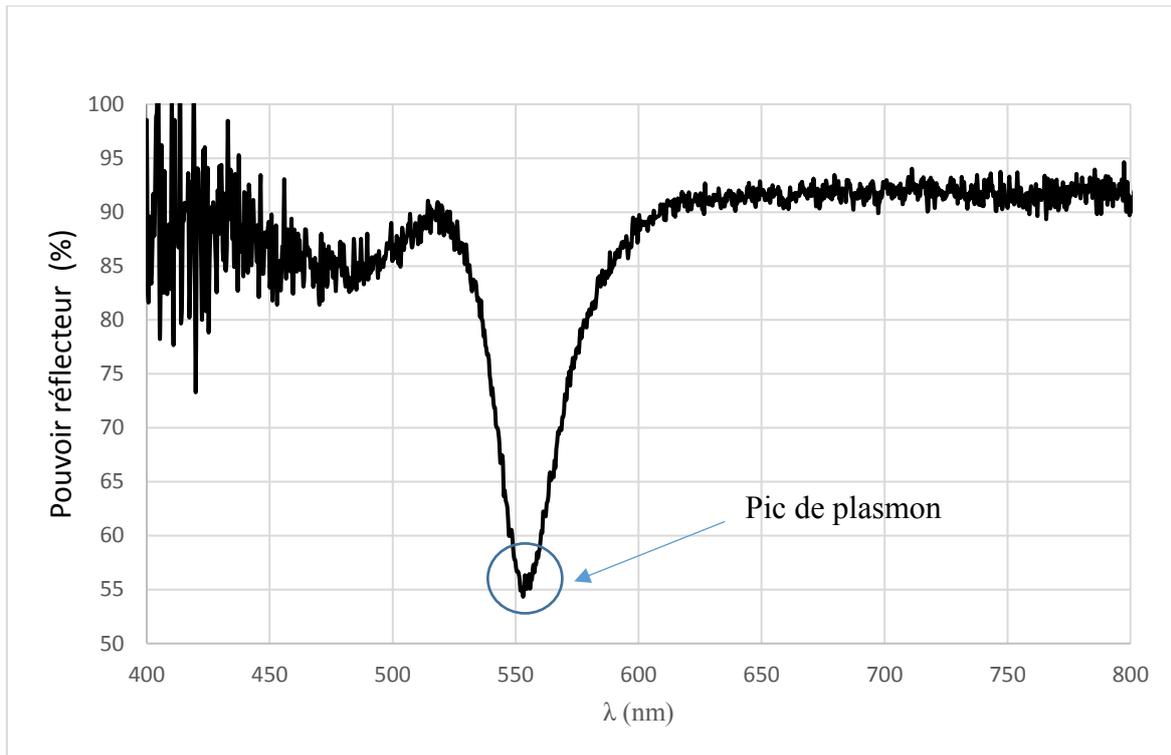


Figure 5.16 : Réponse plasmonique typique (expérimentale)

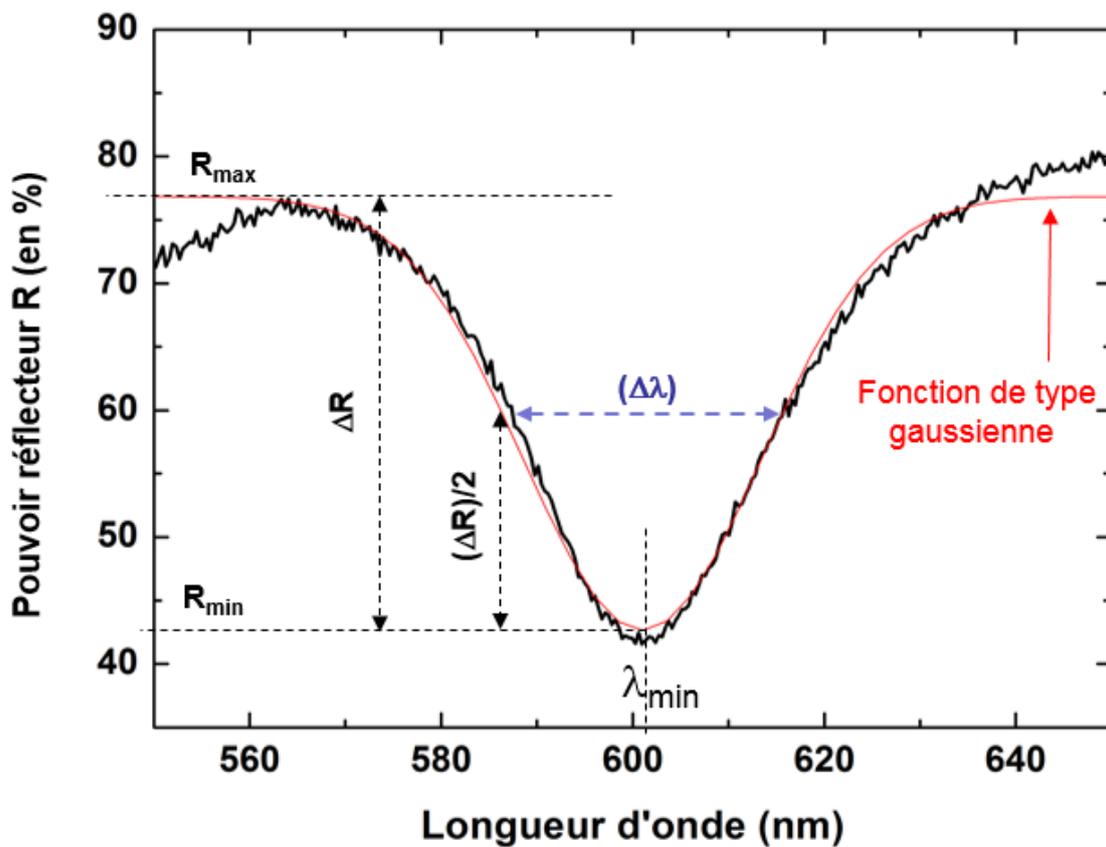
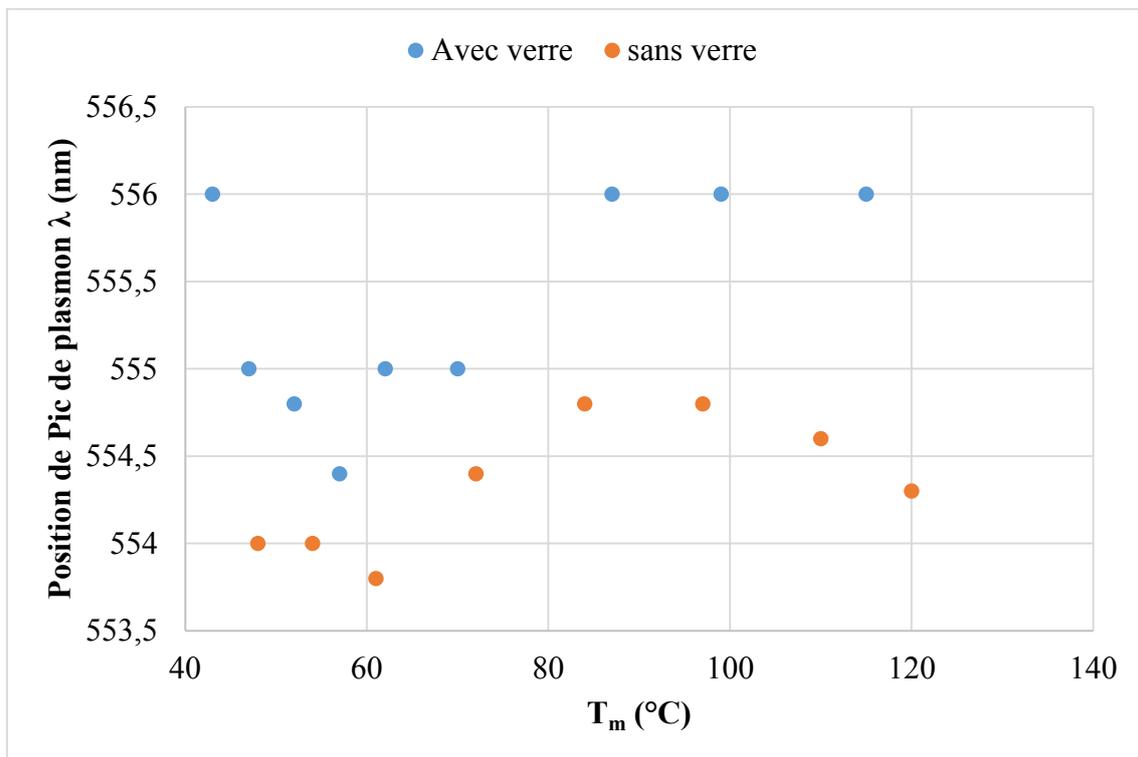


Figure 5.17 : Identification de la longueur d'onde de résonance du pic de plasmon

## 5.4. Mise en place du dispositif pour l'étude du plasmon

### 5.4.3. Effet de la température et influence du hublot en verre de l'enceinte

L'indice de réfraction d'un liquide dépendant de la température (voir figure 5.14), la position du pic d'absorption dépend aussi de la température de ce liquide. Le plasmon permet donc de déterminer la température locale du liquide en contact avec la paroi. Mais comme l'onde de plasmon est un phénomène qui couple la paroi métallique au diélectrique, nous devons d'abord mesurer qu'elle est l'influence du métal sur le signal émis. Pour découpler l'effet du métal et du diélectrique il faut utiliser un diélectrique dont l'indice varie peu avec la température. C'est le cas des gaz comme l'air dont l'indice optique reste voisin de 1. La figure 5.18 présente les résultats obtenus avec l'air dans les deux configurations suivantes : enceinte munie d'un hublot en verre, et enceinte ouverte. L'angle d'incidence  $\theta_i$  est voisin de  $20^\circ$ . Dans les deux cas, la position du pic ne semble pas dépendre de la température, l'écart maximal de 2 nanomètres obtenu sur une plage de températures de  $90^\circ\text{C}$  est attribué aux fluctuations expérimentales. La température du métal ne semble donc pas influencer la mesure effectuée sur le liquide. De même, le hublot n'exerce aucune influence sur la mesure. Le décalage systématique de 2 nanomètres avec les résultats obtenus sans le hublot est certainement dû à un écart de réglage de l'angle d'incidence. La figure 5.8 montre clairement l'influence de cet angle. Les relations (5.27) ou (5.30) situent la position du pic en fonction de l'angle d'incidence : pour  $\theta_i = 20^\circ$  le pic est obtenu pour  $\lambda_0 = 500\text{ nm}$ , pour  $\theta_i = 19^\circ$  le pic correspond à  $\lambda_0 = 512\text{ nm}$ . Ces écarts sont supérieurs aux décalages lus sur la figure 5.14 bien que notre dispositif ne permet pas d'obtenir une telle précision de réglage.



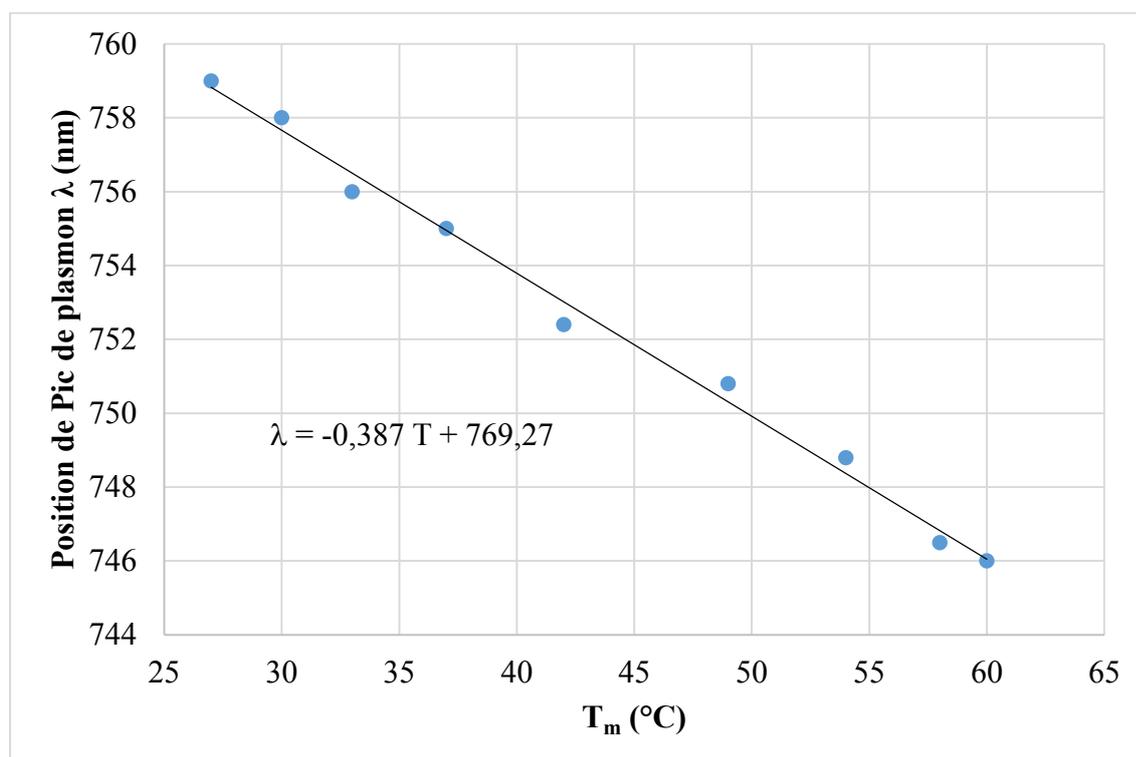
**Figure 5.18 :** Longueur d'onde de la résonance plasmon pour l'interface Al/air

Ces vérifications étant réalisées, les mêmes essais ont été effectués avec l'acétone liquide (sans changement de phase). La différence avec les essais précédents est très nette. La courbe est régulière ; la position du pic d'absorption varie linéairement avec la température.

## CHAPITRE 5 : ETUDES DES PHENOMENES DE CHANGEMENT DE PHASE LIQUIDE-VAPEUR PAR DETECTION PLASMONIQUE

L'écart de longueur d'onde est égal 14 nm pour une différence de température de 35 K. On en conclut que la variation du signal sous l'effet de la température est uniquement due à l'indice optique du liquide. Cela permet donc de mesurer la température de la paroi, connaissant la variation de l'indice en fonction de la température ou inversement de mesurer la variation de l'indice d'un liquide en fonction de la température connaissant de façon précise la température.

La pente  $\frac{d\lambda}{dT}$  est égale ici à  $-0,387 \text{ nm K}^{-1}$ . Ce résultat (figure 5.19) doit être comparé à celui de la droite obtenue avec le réfractomètre (figure 5.14). D'après la relation (5.25) on a :  $\frac{d\lambda}{dT} = \Lambda \frac{dn}{dT}$ . Les résultats du réfractomètre donnent donc  $\frac{d\lambda}{dT} = -0,41 \text{ nm K}^{-1}$ . L'écart avec le réfractomètre est égal à 6 %.



*Figure 5.19 : Longueur d'onde de la résonance plasmon pour l'interface Al/acétone*

### 5.5. Détection plasmonique appliquée à la condensation.

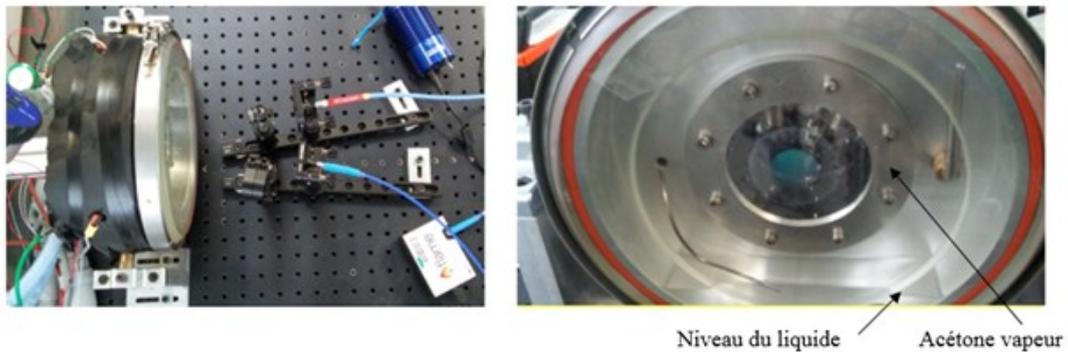
Le dispositif est ici testé pour connaître sa réponse au phénomène de condensation. Du fait de sa grande sensibilité, le système doit pouvoir détecter les premières gouttes de liquide ou les films de condensat, d'estimer l'épaisseur moyenne de ces films ou d'évaluer la proportion de liquide et de vapeur en contact avec la surface. Par rapport à l'ébullition, le phénomène est beaucoup moins rapide et bien mieux contrôlable. L'enceinte expérimentale utilisée est la même que celle présentée au chapitre 3 (banc 2, paragraphe 3.1.2) mais elle a été adaptée en incorporant un système de refroidissement sur la paroi métallique de l'enceinte. Il est à noter que ce système n'ayant pas été prévu initialement, le refroidissement de l'échantillon n'est pas très efficace. Le niveau d'acétone liquide dans l'enceinte est maintenu sous la surface de l'échantillon (figure 5.20). Avant d'effectuer les essais, l'échantillon est surchauffé afin d'être considéré comme initialement sec. Un relevé de la position du pic absorbé est alors effectué.

## 5.5. Détection plasmonique appliquée à la condensation.

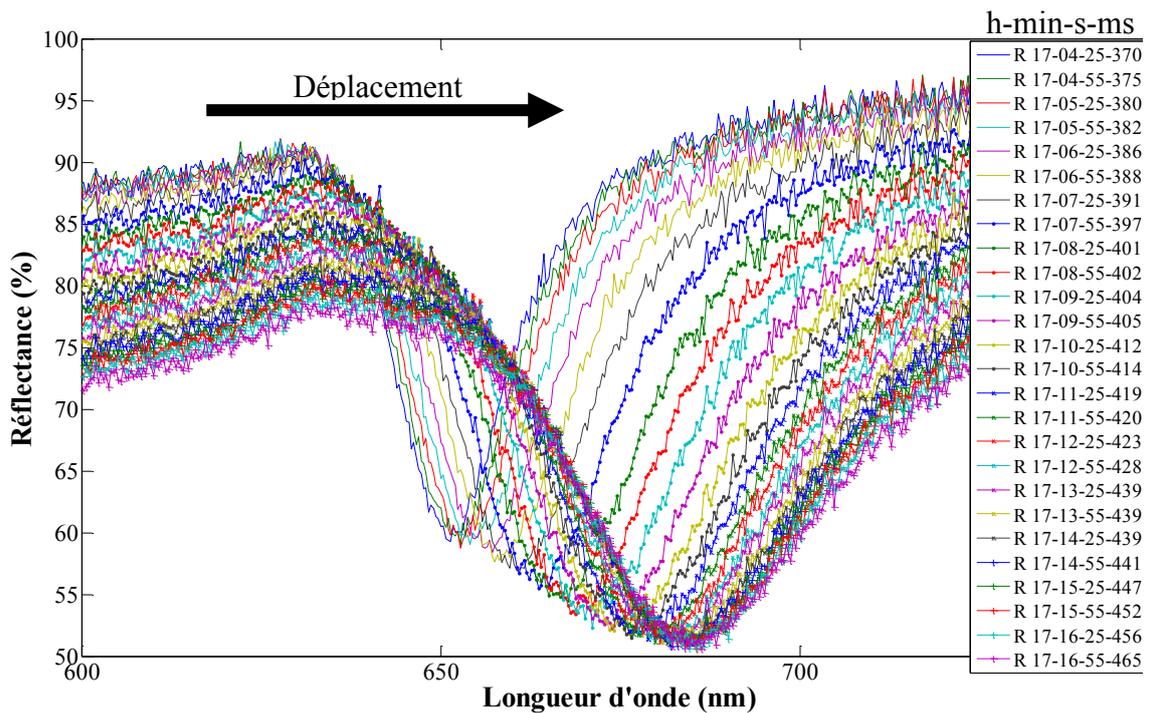
### 5.5.1. Première procédure

Avant d'effectuer les essais, l'échantillon est surchauffé pour être asséché. Un relevé de la position du pic absorbé est alors effectué. Afin d'obtenir la condensation de façon contrôlée, un très léger sous-refroidissement est imposé à l'échantillon durant les essais.

Les essais sont ici effectués avec les échantillons  $S_{NR2}$  et  $S_{NR3}$  (voir les caractéristiques de surface de ces échantillons au chapitre 2, paragraphe 2.4.3).



**Figure 5.20 :** Dispositif expérimental modifié pour l'étude de la condensation



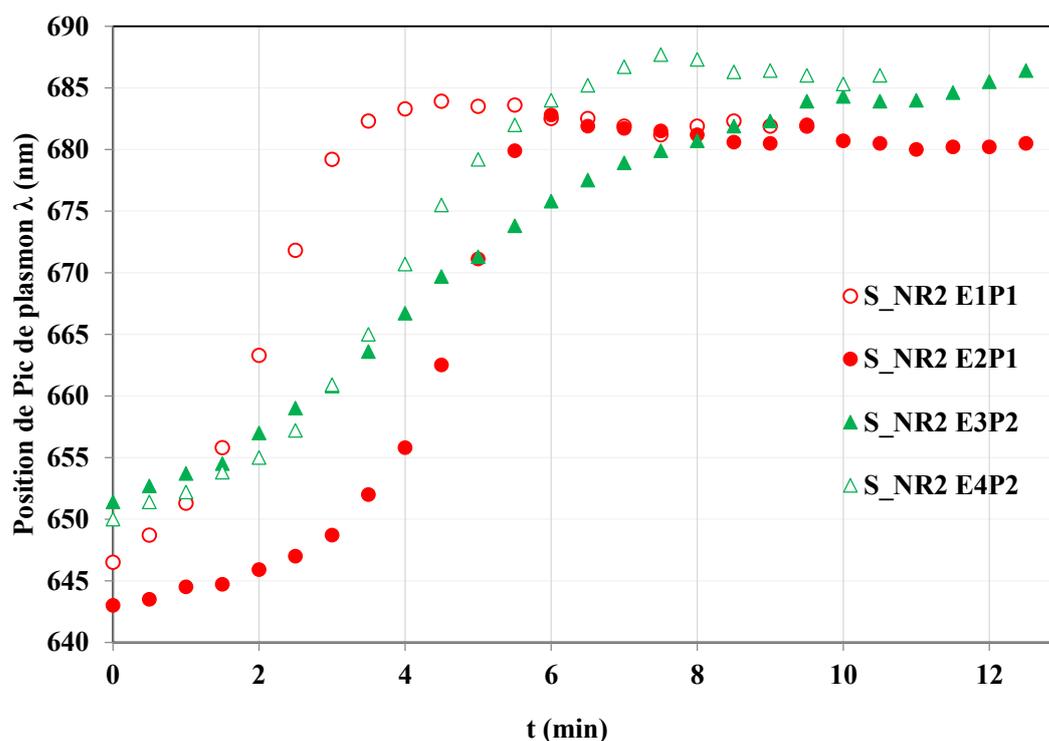
**Figure 5.21 :** Suivi du déplacement de la longueur d'onde de résonance du plasmon en temps réel lors de la condensation

La figure 5.21 donne un suivi en temps réel des signaux obtenus. Les relevés sont effectués par intervalles réguliers de 30 secondes. Au cours du temps, le pic d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde, la hauteur et la largeur du pic s'accroissent.

## CHAPITRE 5 : ETUDES DES PHENOMENES DE CHANGEMENT DE PHASE LIQUIDE-VAPEUR PAR DETECTION PLASMONIQUE

Le déplacement du pic de résonance en fonction du temps est représenté sur la figure 5.22. Pour cela, 4 essais ont été réalisés. Les essais E1 et E2 ont été effectués au centre de l'échantillon (position P1), les essais E3 et E4 à la périphérie (position P2) de la zone centrale (avant l'ailette). Les positions P1 et P2 se situent au même niveau horizontal.

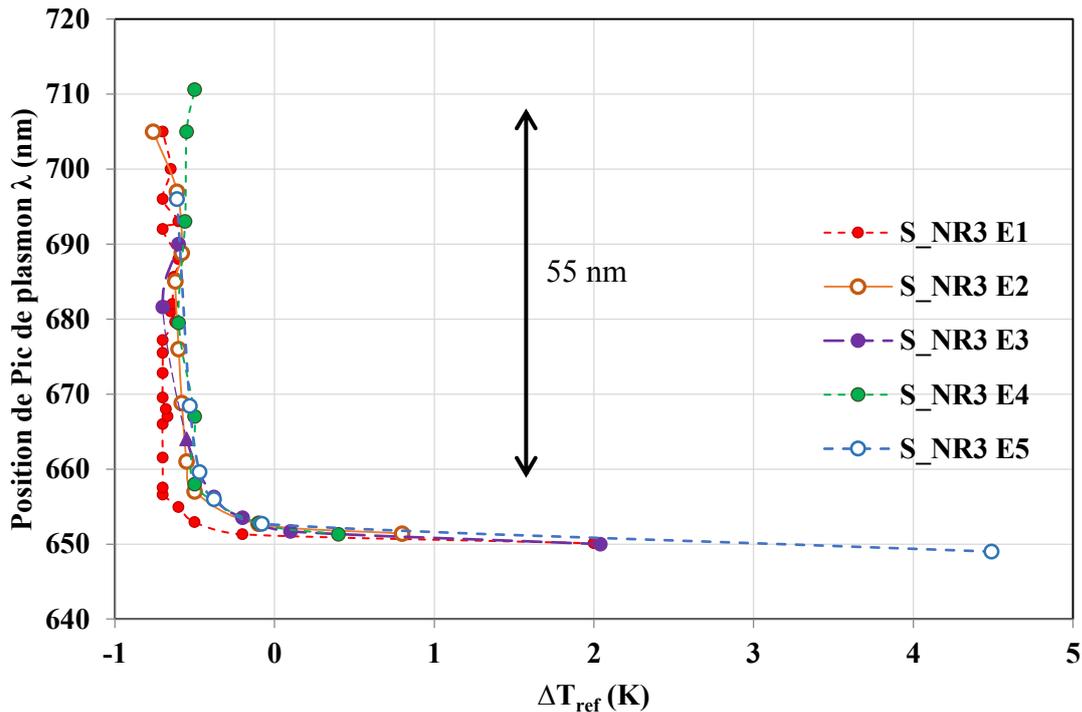
Au cours de la condensation, le pic d'absorption se déplace de 40 nm, passant de 645 nm à 685 nm environ. Ce décalage de 40 nm en longueur d'onde ne correspond pas au passage d'une surface totalement sèche à une surface totalement « mouillée ». En effet, d'après la relation (5.25) la valeur du pic d'absorption pour l'acétone liquide doit être environ 1,36 fois plus élevée que pour la vapeur sèche. Un pic d'absorption de 645 nm pour une surface sèche correspond donc à un pic d'absorption égal à 877 nm pour une surface entièrement mouillée. Comme la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans l'acétone liquide est de l'ordre de 400 nm pour ces longueurs d'onde (voir figure 5.11), une surface recouverte d'une épaisseur de liquide de 400-600 nm, peut être considérée comme une surface presque entièrement mouillée. En effet, au-delà de la profondeur de pénétration, l'amplitude de l'onde évanescente devient trop faible et l'onde est peu sensible au milieu qui l'entoure. Avec ces valeurs (645 nm, 877 nm) une formule de proportion, probablement inexacte, permet d'estimer pour 685 nm, un taux de recouvrement en liquide de 18 %.



**Figure 5.22 :** Réponse plasmonique lors de l'apparition de condensation sur la surface

La figure 5.23 donne la réponse plasmonique lors de la condensation de la vapeur d'acétone sur l'échantillon  $S_{NR3}$ , pour 5 essais réalisés E1 à E5. Initialement l'échantillon est porté à une surchauffe comprise de 0 à + 4,5°C selon les tests. Pour les 5 essais, la valeur initiale du pic d'absorption a la même valeur, égale à 650 nm. Afin d'assurer la condensation de façon contrôlée, un très léger sous refroidissement est imposé (entre -0,4°C et - 0,6 °C). La valeur finale atteinte est quasiment la même pour les 5 essais, comprise entre 705 et 710 nm.

## 5.5. Détection plasmonique appliquée à la condensation.



*Figure 5.23 : Réponse plasmonique lors de l'apparition de condensation sur la surface  $S_{NR3}$*

### 5.5.2. Seconde procédure

Au lieu de maintenir la vapeur à une température constante et refroidir légèrement la paroi, il est possible de réaliser l'opération inverse, c'est-à-dire réchauffer initialement la vapeur afin qu'elle se condense sur la surface plus froide de l'échantillon. Pour cela, le hublot en verre est réchauffé pendant 3 mn à l'aide d'un pistolet à air chaud réglé sur 80°C. La vapeur d'acétone en contact avec le hublot se réchauffe et condense sur la surface plus froide de l'échantillon. Visuellement, une couche d'acétone liquide apparaît nettement sur cette surface. Plusieurs essais sont effectués, strictement dans les mêmes conditions, afin de vérifier la répétabilité du phénomène.

La figure 5.24 montre les résultats obtenus au cours d'un essai. L'amplitude de déplacement des pics d'absorption est nettement plus élevée (240 nm) que pour la première procédure. Les pics d'absorption se déplacent de 560 nm à 800 nm. Le rapport  $800/560 = 1,42$  est proche du rapport des indices acétone liquide/acétone vapeur égal à 1,36. Il est possible que la transition « surface sèche-surface mouillée » soit presque entièrement réalisée.

Afin d'apparaître de manière plus visible, certaines courbes ont été retracées sur cet enregistrement (figure 5.24). En début d'essai, le pic d'absorption est situé à 560 nm (courbe 1), puis le creux d'absorption se décale vers la droite et atteint une valeur de réflectance minimale (courbe 2). Lorsque la condensation se poursuit le pic d'absorption s'élargit de façon nette et s'aplatit. Le creux « coté vapeur » disparaît alors qu'un creux « coté mouillé » apparaît. Durant quelques instants, les deux creux d'absorption coexistent (courbe 3). Cela signifie peut-être que le mouillage n'est pas uniforme, avec certaines zones sèches et d'autres mouillées. A la fin de la condensation, le pic d'absorption « coté mouillé » s'accroît alors que le pic caractéristique d'une surface sèche a disparu. Ce premier résultat est très prometteur et

mérite d'être analysé plus profondément en lien avec la théorie de la nucléation afin de mieux comprendre ces phénomènes non encore étudiés à l'échelle nanoscopique.

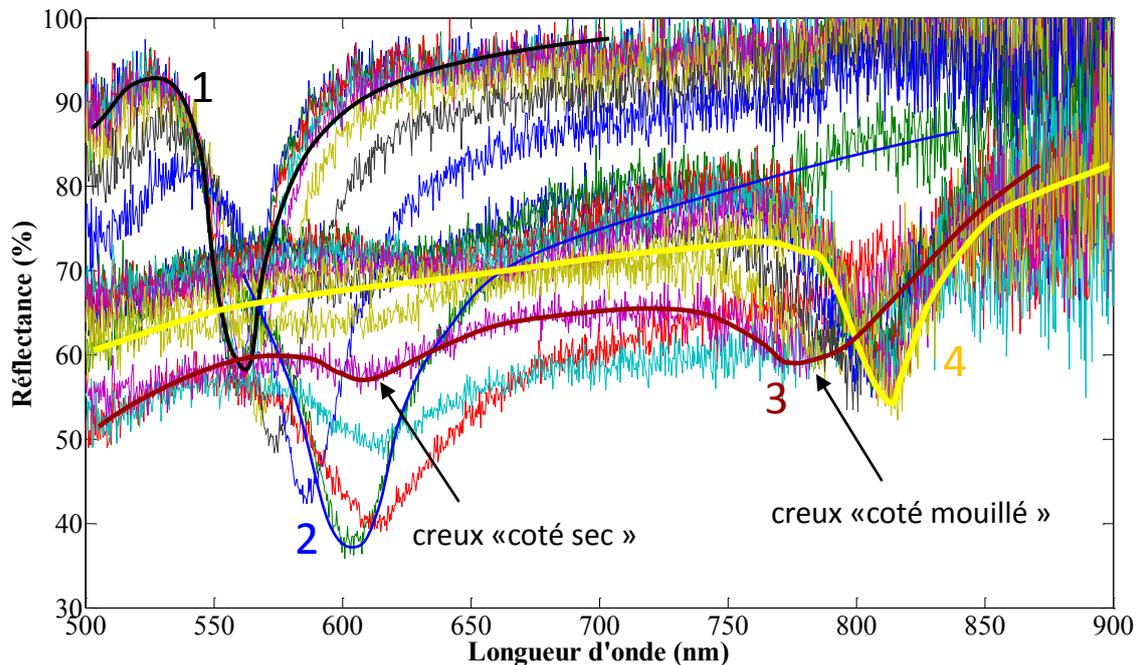


Figure 5.24 : Réponse plasmonique durant la transition de l'état vapeur à l'état liquide

## 5.6. Détection plasmonique appliquée à l'évaporation

Le dispositif expérimental utilisé pour les tests d'évaporation est le même que pour la condensation. L'enceinte contient une faible quantité d'acétone liquide (25 %). La procédure consiste, tout d'abord, à recouvrir la surface de l'échantillon placé horizontalement d'un film de liquide, puis de basculer cette surface verticalement en tournant l'enceinte de 90°. Le liquide initialement sur la surface s'écoule par gravité et du fait de sa grande mouillabilité sur les métaux, un film de liquide fin adhère à la surface.

Initialement, lorsque la surface de l'échantillon nano-structurée  $S_{NR2}$  est sèche, la réponse plasmonique donne un pic d'absorption à 560 nm (état gazeux). Immédiatement après la procédure de mouillage le pic d'absorption passe à 797 nm (état liquide). La réponse reste stable, même après une heure d'attente car un film de liquide très fin adhère à la paroi. Pour faire évaporer ce film de liquide, de l'énergie thermique ( $10 \text{ W/m}^2$ ) est fournie à l'échantillon à l'aide de la résistance chauffante placée sous l'échantillon.

L'évolution du signal plasmonique est analogue à celui obtenu pour la condensation avec les mêmes étapes mais en sens inverse (figure 5.25) : déplacement du pic « coté mouillé », élargissement puis atténuation progressive de ce pic, apparition d'un pic coté « échantillon sec » et croissance.

## 5.7. Détection plasmonique pour l'ébullition nucléée

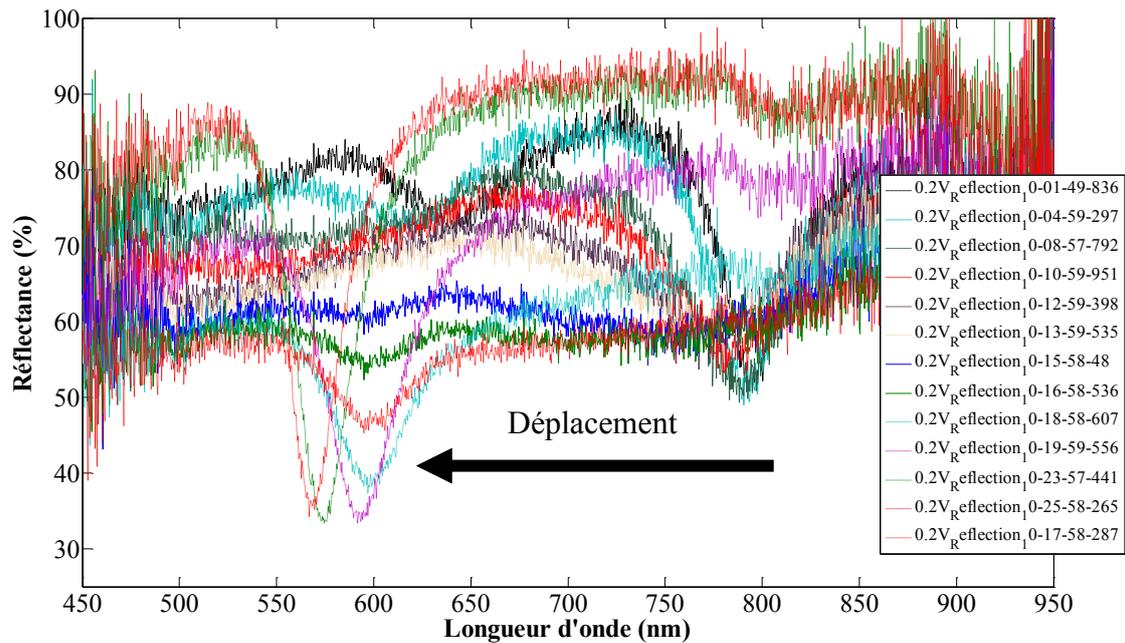


Figure 5.25: Réponse plasmonique durant la transition de l'état liquide à l'état vapeur

## 5.7. Détection plasmonique pour l'ébullition nucléée

Dans cette partie, nous avons tenté de mettre en évidence l'existence éventuelle de germes de vapeur préexistant sur les parois. Une réponse à cette question peut être donnée par les expériences sur l'ébullition. Les courbes d'ébullition présentent une bonne répétabilité, cependant la surchauffe de déclenchement peut légèrement varier d'un test à un autre. Par exemple, pour la surface initialement ultra-lisse SNR1, gravée ensuite pour obtenir un réseau, la surchauffe de déclenchement peut, suivant les essais, varier de 80 K à 100 K. Le même écart a été obtenu sur cette même surface testée avant la gravure. Les questions que l'on se pose sont alors les suivantes : ces différences de surchauffe sont-elles dues à l'influence de germes de vapeur préexistant dans des nano-sites non détectés par le balayage au microscope, ou sont-elles dues à des instabilités (puisque le liquide surchauffé est dans un état métastable) ? En d'autres termes, la nucléation est-elle ici homogène ou hétérogène ? Les essais précédents montrent que le phénomène mettant en œuvre les plasmons de surface distingue de façon très sensible le liquide et la vapeur. C'est pourquoi nous avons testé cette méthode, pour voir si l'on peut obtenir des informations sur l'état de la surface avant le déclenchement de l'ébullition.

Dans le cas de la nucléation hétérogène, les surchauffes de déclenchement de l'ébullition sont généralement peu élevées, la surchauffe diminue avec l'augmentation de la densité de sites. Cela est dû à l'existence de sites de nucléation (voir chapitre 1) ou plus précisément à la présence de vapeur piégée dans les sites (d'après la théorie classique). Comme la surchauffe semble varier d'un essai à l'autre, la densité de sites renfermant de la vapeur peut différer d'un essai à l'autre. Rappelons d'abord les mécanismes qui ont lieu sur un site lors de l'ébullition. Lorsque la bulle s'élève dans le liquide, juste avant son détachement, un pied se forme sous la bulle du fait de la mouillabilité du liquide sur la paroi (figure 5.26). Une pression capillaire élevée apparaît sur le pied à cause de la grande courbure (les 2 rayons de courbures principaux sont petits) ainsi formée par la déformation de la bulle dont une partie s'élève et l'autre est retenue (adhérence) à la paroi. Sous l'effet combiné de l'étirement de la bulle et surtout de la

## CHAPITRE 5 : ETUDES DES PHENOMENES DE CHANGEMENT DE PHASE LIQUIDE-VAPEUR PAR DETECTION PLASMONIQUE

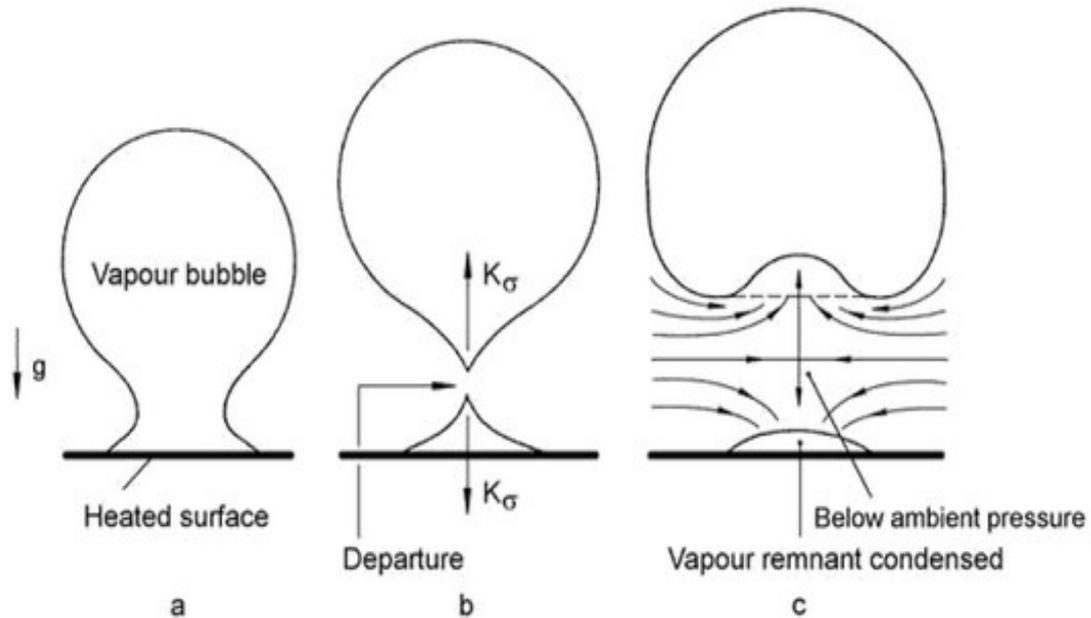
pression capillaire qui agit sur l'interface, le diamètre du pied se réduit. Cet effet est amplifié d'autant plus que l'excès de pression dans le liquide (liée à la concavité de l'interface) provoque un changement de phase vapeur / liquide sur le pied. Le pied fini par se rompre, laissant donc un germe de vapeur sur le site. A cause des faibles rayons de courbure se formant sur la face inférieure de la bulle du fait de sa déformation (figure 5.27 b) un phénomène d'oscillations apparaît sur la bulle qui tend à réduire cette courbure et à rendre à la bulle sa forme sphérique. Un phénomène de pression capillaire apparaît également sur le résidu de la bulle (figure 5.27 b) restant sur la surface. Selon Mitrovic (1983), cet excès de pression peut atteindre 4 bars. La vapeur résiduelle peut être partiellement ou complètement liquéfiée à cause de cet excès de pression. Ce mécanisme peut donc modifier la densité de sites contenant de la vapeur, l'accroître si une certaine quantité de vapeur provenant du pied forme un germe résiduel, la diminuer si la vapeur provenant du pied se liquéfie totalement au-dessus de certains sites, ou la rendre inchangée en moyenne si ces deux mécanismes se produisent de façon égale.

Dans notre cas, les surfaces des échantillons observés au microscope avant gravure étaient ultra-lisses. Les gravures, réalisées sur ces échantillons, ne forment probablement pas de sites avec un fluide aussi mouillant du fait de leur rapport d'aspect largeur/profondeur égal à 14 (760/55 nm), ce qui est confirmé par les surchauffes très élevées que l'on obtient au déclenchement. Cependant, il peut rester des sites non détectés au microscope qui peuvent éventuellement expliquer la différence de surchauffe nécessaire pour le déclenchement.



*Figure 5.26 : formation du pied lors du détachement d'une bulle dans le cas d'un fluide mouillant (Siedel, 2012)*

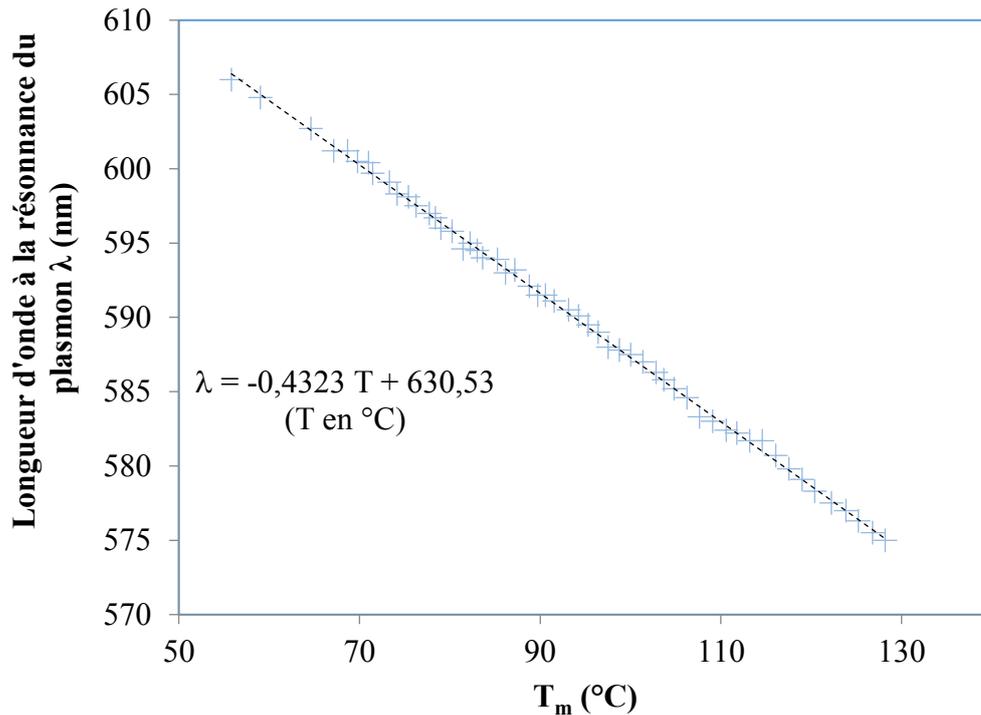
## 5.7. Détection plasmonique pour l'ébullition nucléée



**Figure 5.27 :** mécanisme de détachement de la bulle pour une bulle adhérent à la paroi (fluide mouillant) (Mitrovic, 1983) ; a) Forme de la bulle avant détachement ; b) Constriction du pied et rupture ; c) Condensation de la vapeur résiduelle et mouvement du liquide

Des tests expérimentaux ont donc été réalisés dans l'objectif de mettre en évidence une modification du nombre éventuels de sites contenant des germes de nucléation.

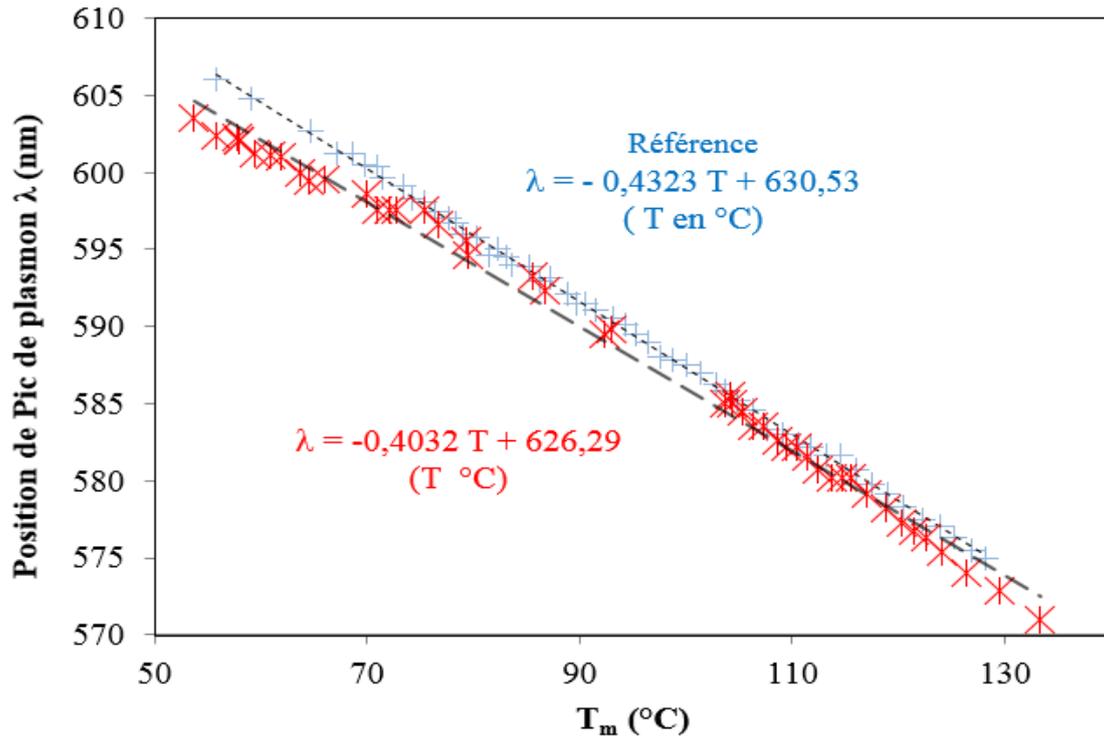
Dans une première série de tests, des essais en convection naturelle ont été réalisés avec les échantillons gravés, sans déclencher l'ébullition, à flux croissant et décroissant, dans les conditions de saturation (pression = 1 bar, température mesurée dans la phase vapeur = 56 °C). Pour réaliser ces tests un incrément de flux très petit a été réalisé (0,15 W/cm<sup>2</sup>) afin d'obtenir une courbe de référence. A chaque palier les mesures ont été réalisées après l'obtention de l'équilibre thermique. Les relevés ont été faits à flux croissant et décroissant. On observe une variation linéaire (figure 5.28). Les droites réalisées à flux croissant et décroissant se superposent. La linéarité peut être expliquée par la variation linéaire de l'indice de réfraction du liquide avec la température, comme cela a été montré par les mesures effectuées avec le réfractomètre du laboratoire Hubert Curien (figure 5.14). En effet, la position du pic d'absorption est proportionnelle à l'indice optique du liquide (voir relation 5.27). Cependant des mesures complémentaires doivent être réalisées. D'une part, parce que le réfractomètre n'a pas permis - du fait de sa conception - de réaliser des mesures au-delà de 40 °C, alors que dans nos essais les températures s'échelonnent entre 54 °C et 150 °C. D'autre part, parce que pour les surchauffes les plus élevées il existe sans doute à la paroi un gradient de température non négligeable. Cette décroissance des températures, peut fausser les mesures, même si la distance de mesure avec les plasmons est de l'ordre de 300 à 400 nm du fait de la décroissance rapide de l'onde évanescente. Pour le vérifier, nous avons réalisé des essais complémentaires à température uniforme, à l'aide d'un nouveau dispositif : un hublot « fermé » et pouvant résister à des pressions de 16 bars. Les essais réalisés avec ce hublot seront présentés dans le paragraphe 5.8. Ils donnent des réponses parfaitement identiques, c'est-à-dire que la droite obtenue avec le nouveau dispositif est confondue avec celle apparaissant sur la figure 5.14.



*Figure 5.28 : Réponse plasmonique en convection naturelle pour la surface  $S_{NR2}$*

La procédure d'écrite ci-dessus fournit une courbe de référence, mais elle ne permet de réaliser plusieurs essais de répétabilité en une seule journée, du fait de la valeur faible de l'échelon de flux choisie. Dans une seconde série de mesure, 5 essais de répétabilité ont été effectués jusqu'au déclenchement de l'ébullition. Pour pouvoir réaliser ces 5 essais sur une journée, un échelon plus important a été imposé. Les mesures sont effectuées uniquement en convection naturelle et à flux croissant. La procédure consiste à accroître le flux jusqu'au déclenchement de l'ébullition. Lorsque l'ébullition apparait, le flux thermique est progressivement réduit jusqu'à la disparition des bulles (flux quasiment nul). Un délai d'attente est respecté (15 min, 1 h sur certains essais) avant de répéter la même procédure. L'ensemble des résultats obtenus avec ces 5 essais est rassemblé sur la figure 5.29 et est comparé avec la courbe de référence. L'écart maximum de 2 nm n'est pas significatif. D'autre part, ces 5 essais ont été réalisés avec l'échantillon  $S_{NR3}$  alors que la référence a été tracée avec l'échantillon  $S_{NR2}$ , ce qui met en évidence une très bonne reproductibilité de fabrication de ces 2 échantillons.

## 5.7. Détection plasmonique pour l'ébullition nucléée

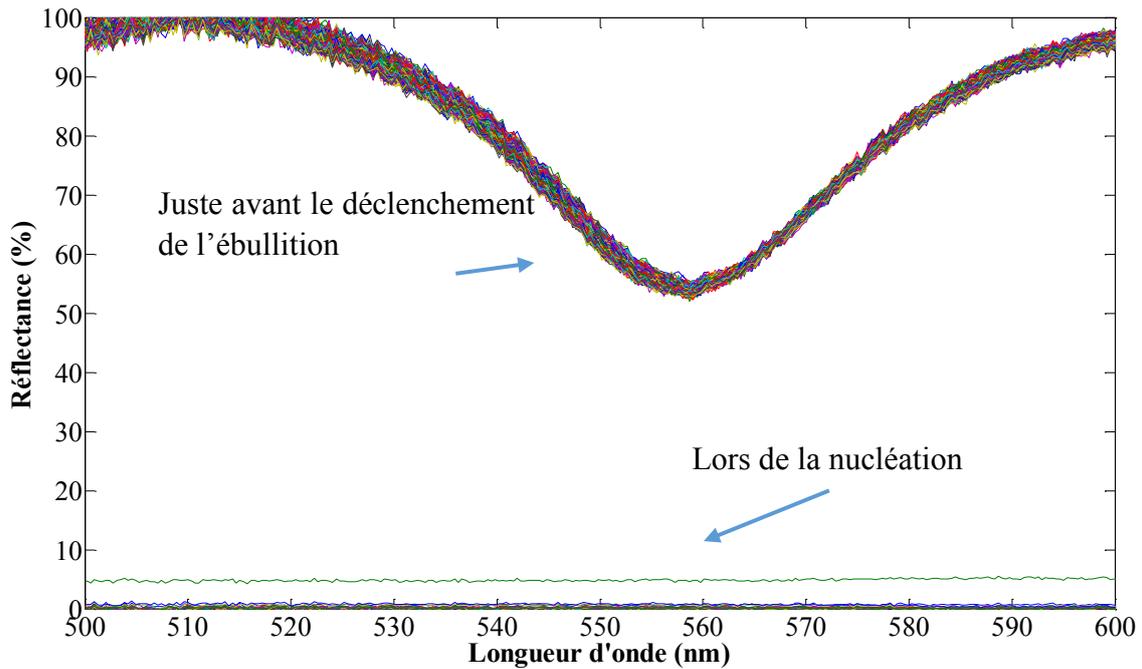


**Figure 5.29 :** Réponse plasmonique en fonction de la température pour la surface  $S_{NR3}$ . Comparaison avec la droite de référence obtenue avec la surface  $S_{NR2}$

Les mesures ont été réalisées, avec le même résultat, au centre de l'échantillon et en périphérie de la zone d'étude.

La mesure des plasmons de surface n'a pu mettre en évidence de variations avant le déclenchement de l'ébullition. Cela signifie, soit qu'il n'y a pas de germes de vapeur sur ces surfaces ultra-lisses ou bien qu'il y en a trop peu pour être détectés (le faisceau lumineux incident a une section de 3 mm de diamètre, il éclaire une surface plus grande du fait de son inclinaison et il donne une valeur moyenne mesurée sur une telle surface), soit que l'ébullition ne change pas de façon significative le nombre de noyaux de vapeur existants. Une surface idéale pour détecter éventuellement des noyaux serait une surface avec beaucoup de défauts formant des sites. De telles surfaces n'ont pas été réalisées durant cette thèse car seules les surfaces les mieux réussies ont été gravées.

L'enregistrement de la réponse plasmonique obtenue juste avant le déclenchement et au moment du déclenchement est donné sur la figure 5.30. Juste avant le déclenchement, les 5 essais donnent des signaux presque confondus. Lors de la nucléation quasiment aucun signal ne parvient au détecteur. Cela est normal : le détecteur ne saisit pas les premiers instants de la croissance du fait que la bulle croît beaucoup plus vite que la durée minimale d'intégration du système (minimum 1 ms pour avoir un signal correct). Du fait de la présence de la bulle, et de la courbure de son interface, le faisceau est dévié et ne parvient pas au capteur.

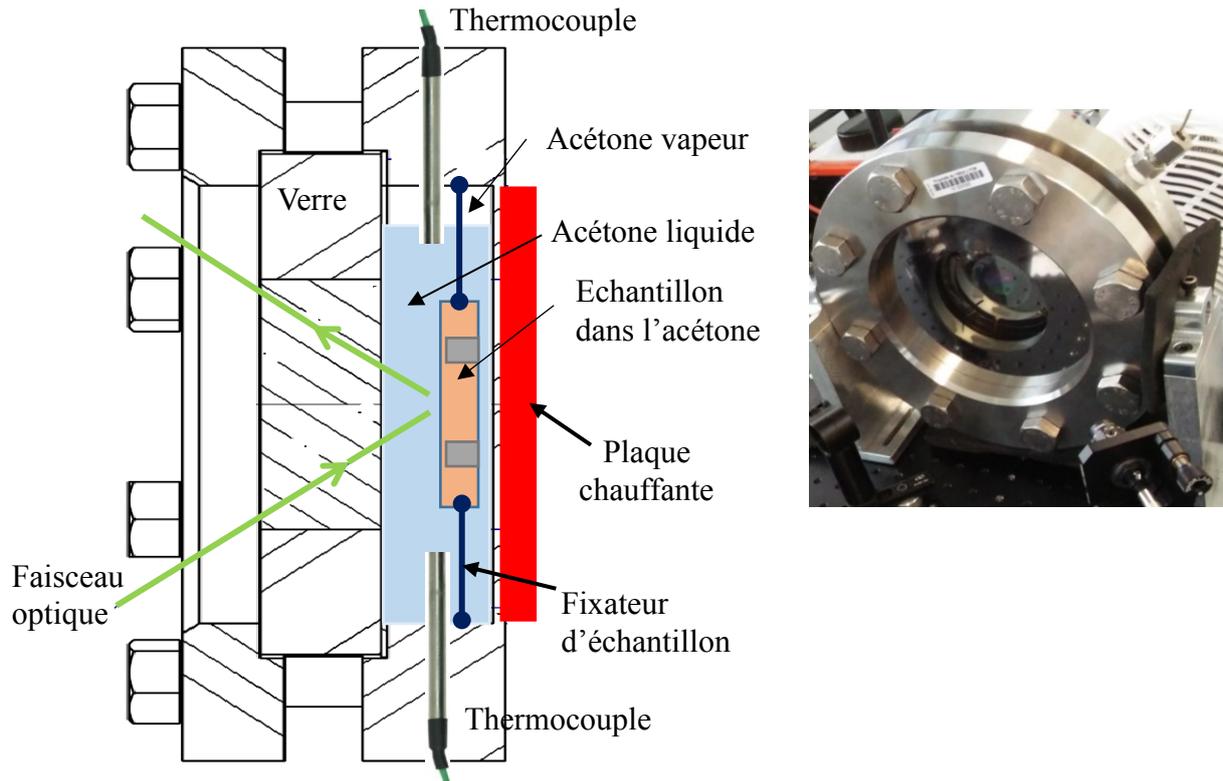


*Figure 5.30 : Enregistrement du signal plasmonique au déclenchement de l'ébullition*

### 5.8. Etalonnage de réponse plasmonique

Afin de compléter les mesures réalisées par le réfractomètre à des valeurs de températures plus élevées et de travailler dans des conditions de température isotherme, un troisième dispositif a été utilisé (figure 5.31). Il s'agit d'un hublot fermé pouvant résister à une pression de 16 bars (correspondant à une température de saturation de 180 °C). Ce hublot renferme du liquide en équilibre avec sa vapeur. La vapeur permet d'éviter les surpressions beaucoup trop importantes dues à la dilatation du liquide avec la température. L'enceinte est chauffée de façon uniforme. Aucune résistance chauffante n'est disposée sur l'échantillon, qui est chauffé par l'acétone liquide qui l'entoure sur ces 6 faces. Deux thermocouples permettent de contrôler la température. Les essais sont réalisés à différentes températures de saturation variant de 15 °C à 130 °C.

## 5.8. Etalonnage de réponse plasmonique



**Figure 5.31 :** Hublot pour l'étalonnage du plasmon en températures avec l'acétone liquide

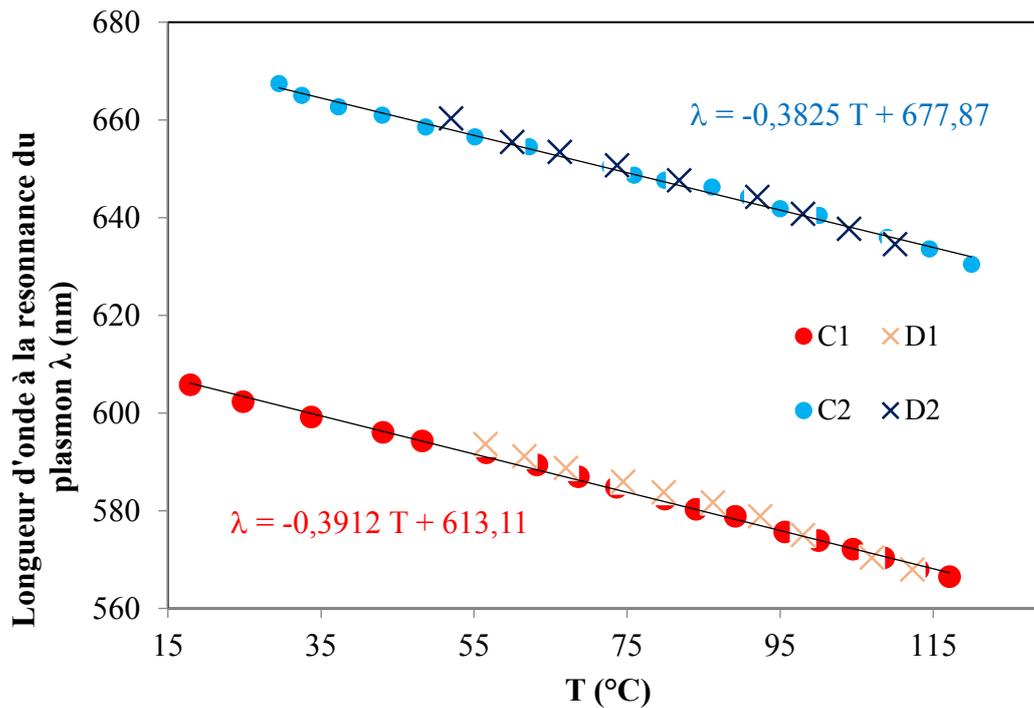
La figure 5.32 présente les résultats obtenus à flux croissant (C) et décroissant (D) pour deux angles d'incidence  $35^\circ$  (droites C1 et D1) et  $30^\circ$  (droites C2 et D2). On constate que les droites à flux croissant et décroissant se superposent et qu'à même température le rapport des valeurs données par les deux droites est constant et est égal à 1,1 ainsi que le montre le tableau 5.2.

Température	35 °C	75 °C	115 °C
C2	664	650	635
C1	599	584	568
C2/C1	1,108	1,11	1,117

**Tableau 5.2 :** Quelques valeurs d'étalonnage correspondant à C1 et C2

Cela peut être vérifié à l'aide de la relation (5.25). On a  $\lambda_0 = n_d \lambda (1 - \sin\theta_i)$ , d'où :

$$\frac{\lambda_{02}}{\lambda_{01}} = \frac{1 - \sin\theta_2}{1 - \sin\theta_1} = \frac{1 - \sin(30^\circ)}{1 - \sin(35^\circ)} = 1,117$$

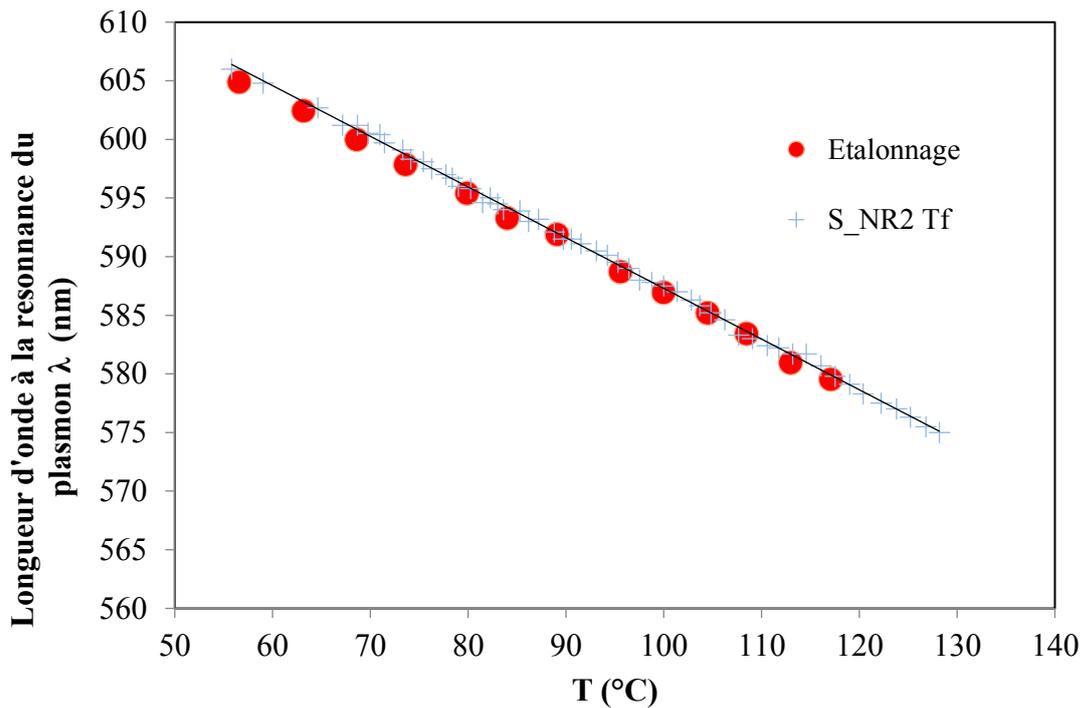


**Figure 5.32** : Evolution de la réponse plasmonique en fonction de la température de l'échantillon pour deux angles d'incidence :  $\theta_1 = 35^\circ$  et  $\theta_2 = 30^\circ$

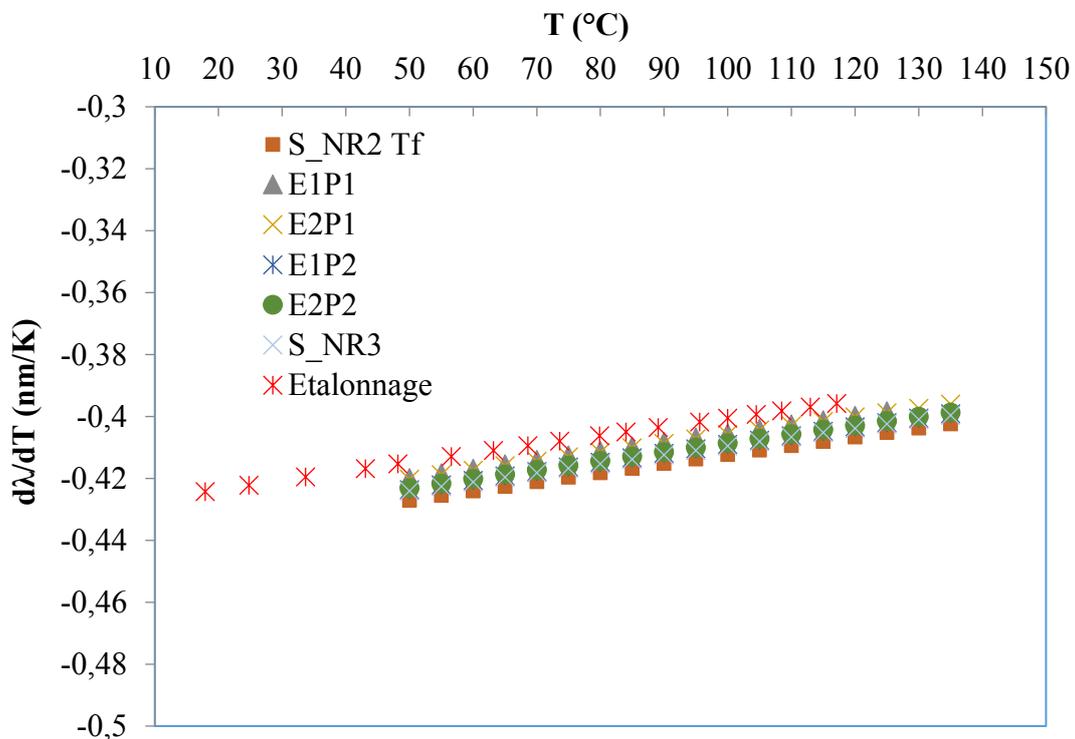
Les tests ci-dessus ont été réalisés pour deux angles très proches. En supposant que la pente ne dépend pas de l'angle d'inclinaison, on peut déterminer la variation de l'indice de réfraction de l'acétone en fonction de la température. On a  $\frac{dn}{dT} = \frac{1}{\Lambda} \frac{d\lambda}{dT}$ , en prenant la pente moyenne des deux droites égale à  $-0,3868 \text{ m K}^{-1}$ , et compte tenu que  $\Lambda = 760 \text{ nm}$ , on trouve  $\frac{dn}{dT} = -5,09 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Cela est en assez bon accord avec les valeurs données par le réfractomètre ( $-5,44 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ).

Sur la figure 5.33, la droite correspond à l'essai C1 est comparée à la droite de référence (figure 5.28). Comme il est très difficile de régler l'angle à la même valeur (incertitude estimée  $\pm 5^\circ$ ) lorsque l'on retire un banc du système de mesure pour remplacer par un autre, les deux droites sont nécessairement décalées d'une valeur correspond à l'écart d'angle. Afin de pouvoir les comparer, la droite C1 a été translatée sur la droite de référence. Les relevés sont quasi confondus. Ce qui signifie que les mesures faites sur le banc n°2 ne nécessitent aucune correction. En plus, la figure 5.34 montre la reproductibilité de la réponse plasmonique en fonction de la température, avec les tests effectués sur différents échantillons pour différents angles d'incidence et procédures de chauffage.

## 5.8. Etalonnage de réponse plasmonique



**Figure 5.33 :** Comparaison de la réponse plasmonique entre l'étalonnage et le résultat obtenu en convection naturelle juste avant le déclenchement d'ébullition



**Figure 5.34 :** Sensibilité expérimentale de réponse plasmonique en fonction de la température de l'échantillon

## CHAPITRE 5 : ETUDES DES PHENOMENES DE CHANGEMENT DE PHASE LIQUIDE-VAPEUR PAR DETECTION PLASMONIQUE

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible, après étalonnage, d'utiliser la méthode plasmonique pour déterminer une température pariétale non intrusive à l'interface solide/liquide, ce qui est une méthode de mesure prometteuse pour de nombreuses applications nécessitant une mesure non intrusive et pour lesquelles la thermographie infrarouge n'est pas possible. La limite de résolution théorique en température est autour de 0,0045 K pour l'acétone. Par ailleurs, la méthode peut aussi être utilisée pour déterminer les propriétés optiques des liquides à différentes températures, ce qui peut remplacer l'utilisation d'un réfractomètre, généralement limitée à des températures proches de l'ambiante. On présente en annexe les développements mathématiques permettant de justifier ces mesures.

### 5.9. Conclusion

La méthode de résonance des plasmons de surface a été utilisée dans le but d'étudier le phénomène de changement de phase liquide-vapeur. Une optimisation a été faite pour les paramètres liés à la réponse plasmonique : l'angle incident du faisceau optique, la période du réseau, l'indice du milieu et les propriétés géométriques. Une simulation par méthode-C pour optimiser la profondeur du réseau afin d'étudier la formation d'une couche de vapeur a été décrite.

La méthode de détection plasmonique a permis de suivre en temps réel la formation de nucléus de condensation à l'échelle nanométrique et la disparition de ces nucléi lors de l'évaporation. Un décalage de réponse plasmonique a été enregistré dans les deux cas. Cette expérience a mis en évidence la capacité de cette méthode de détecter tout changement d'indice de milieu local (ou permittivité) à l'échelle nanométrique. Ces premiers résultats sont prometteurs mais nécessitent d'être analysés à la lumière de la théorie de la nucléation.

Dans le cas de l'ébullition nucléée, différents essais ont été menés pour mettre en évidence une variation du signal liée à la présence de noyaux de vapeur. Cependant, seul l'effet de la variation de la température, dont la méthode de détection par plasmons est très sensible, a été mesurée. Les résultats n'ont pas permis de mettre en évidence une variation d'indice due au changement de phase avant la nucléation.

Un banc d'étalonnage a été conçu pour étudier la réponse plasmonique en fonction de la température de l'échantillon, dans un bain d'acétone liquide maintenu à température constante. Les résultats montrent que la méthode permet de mesurer la température de paroi à l'interface solide-liquide, ce qui est une méthode de mesure de température non intrusive potentiellement prometteuse. Par ailleurs, cette méthode peut également permettre de mesurer l'indice de réfraction d'un liquide dans des plages de températures beaucoup plus larges qu'avec un réfractomètre classique.